

Detergent compsns. with low phosphate content - comprising, e.g., acrolein-derived poly:carboxylate(s) as co-builder components

Patent Number : DE4303320

International patents classification : C11D-003/37 D06M-015/263 C11D-003/08 C11D-011/00 C11D-011/02 D06M-011/79

• Abstract :

DE4303320 A Detergent compsn. comprises (all wt.%): surfactant (5-40), calcium silicates (5-50), polycarboxylate (1-20), other silicate (0-30) carbonate (0-30), organic complexing agents (0-10), phosphonate (0-5), phosphate (0-30), hydroxycarboxylic acid (0-20), bleach (0-30) bleach activator (0-10), optical brighteners (0-5), enzyme (0-30), greying inhibitors (0-5), antifoaming agents (0-8) and fillers (0-40). At least 1 wt.% of the compsn. is (A) a polycarboxylate with the schematic structure (x,y,z): x = a gp. of formula (i) or (CH₂CH₂O)₂-4M, Y = a gp. of formula (ii) and Z is a gp. of formula (iii): A = H, OH, 1-6C alkyl or CH₂CO(DECO)r-1OM; B = H, OH, 1-6C alkyl or COOM; D = O or NH; E = 1-6C alkyl; F = a copolymerisable monomer; M = H, an alkali (ne earth) metal or opt. subst. ammonium; r = 1-5; m = 0-99.5 mol.%; n = 0.5-100 mol.%; and q = 0-99.5 mol.%. Also claimed are (A) a polycarboxylate which is preparable from acrolein and opt. one or more comonomers using oxidising radical donors, without hydrolysis conditions and/or without subsequent cannizzaro reaction; (B) a polycarboxylate, which is preparable from acrolein and opt. one or here comonomers using oxidising radical donors, and which are of formula CO-O(-CH₂-CH₂COO)xR1, x is 1-5 and R1 is an alkali (ne earth -or- N-contg. cation; (C) a polycarboxylate, which is preparable from acrolein and opt. one or more comonomers using oxidising radical donors, and which is mixed with one or more (esp. all) of the components of the detergent compsn.; opt. with addn. of water, and opt. dried; and (D) a method of prepn. of the claimed detergent compsn.

USE - The compsns. are low in phosphate and contain zeolites. The polycarboxylates act as co builder components.

ADVANTAGE - The polycarboxylates are capable of reducing greying and encrustation. They are thus able to improve the effectiveness of the detergents. (Dwg.0/10)

DE4303320 C Detergent compsn. comprises (all wt.%): surfactant (5-40), calcium silicates (5-50), polycarboxylate (1-20), other silicate (0-30) carbonate (0-30), organic complexing agents (0-10), phosphonate (0-5), phosphate (0-30), hydroxycarboxylic acid (0-20), bleach (0-30) bleach activator (0-10), optical brighteners (0-5), enzyme (0-30), greying inhibitors (0-5), antifoaming agents (0-8) and fillers (0-40). At least 1 wt.% of the compsn. is (A) a polycarboxylate with the schematic structure (x,y,z): x = a gp. of formula (i) or (CH₂CH₂O)₂-4M, Y = a gp. of formula (ii) and Z is a gp. of formula (iii): A = H, OH, 1-6C alkyl or CH₂CO(DECO)r-1OM; B = H, OH, 1-6C alkyl or COOM; D = O or NH; E = 1-6C alkyl; F = a copolymerisable monomer; M = H, an alkali (ne earth) metal or opt. subst. ammonium; r = 1-5; m = 0-99.5 mol.%; n = 0.5-100 mol.%; and q = 0-99.5 mol.%. Also claimed are (A) a polycarboxylate which is preparable from acrolein and opt. one or more comonomers using oxidising radical donors, without hydrolysis conditions and/or without subsequent cannizzaro reaction;

(B) a polycarboxylate, which is preparable from acrolein and opt. one or here comonomers using oxidising radical donors, and which are of formula CO-O(-CH₂-CH₂COO)xR1, x is 1-5 and R1 is an alkali (ne earth -or- N-contg. cation;

(C) a polycarboxylate, which is preparable from acrolein and opt. one or more comonomers using oxidising radical donors, and which is mixed with one or more (esp. all) of the components of the detergent compsn.; opt. with addn. of water, and opt. dried; and

(D) a method of prepn. of the claimed detergent compsn.

USE - The compsns. are low in phosphate and contain zeolites. The polycarboxylates act as co builder components.

ADVANTAGE - The polycarboxylates are capable of reducing greying and encrustation. They are thus able to improve the effectiveness of the detergents. ((Dwg.1/1))

US5494488 A A detergent composition contains: a surfactant (5-40 wt. %), a calcium-binding silicate (5-50 wt. %), a polycarboxylate (1-20 wt. %), another silicate (0-30 wt. %), a carbonate (0-30 wt. %), an organic complexing agent (0-10 wt. %), a phosphate (0-30 wt. %), a hydroxycarboxylic acid (0-20 wt. %), a bleaching agent (0-30 wt. %), a bleaching-agent activator (0-10 wt. %), an optical brightener (0-5 wt. %), an enzyme (0-30 wt. %), a greying inhibitor (0-5 wt. %), a defoamer (0-8 wt. %) and fillers (0-40 wt. %).

At least 1 wt. % of the composition is a polycarboxylate having an average molecular wt. of between 500 and 500,000 with the structure (X, Y, Z).

In the structure X = gp of formula (I); Y = of formula (II); Z = -(F)q; A = H, OH, 1-6C alkyl, CH₂CO(DECO)r-1OM; B = H, OH, 1-6C alkyl, COOM; D = O, NH; E = 1-6C alkyl; F = a copolymerisable monomer; M = H, alkali metal or alkaline-earth metal, ammonium, substituted ammonium or -(CH₂-CH₂-O)₂-4M1; M1 = as M except (CH₂-CH₂-O)₂-4 M1; r=1-5; m = 0-99.5 molar %; n = 0.5-100 molar %; q = 0-99.5 molar %; where m+n+q = 100 molar % and Y is at least about 1% by wt. of the polycarboxylate. ((Dwg.0/10))

• Publication data :

Patent Family : DE4303320 A1 19940811 DW1994-35 C11D-003/37 29p * AP: 1993DE-4303320 19930205
EP-609777 A2 19940810 DW1994-35 C11D-003/37 Ger AP:
1994EP-0101210 19940127 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE
DE4303320 C2 19951221 DW1996-04 C11D-003/37 28p AP:
1993DE-4303320 19930205

US5494488 A 19960227 DW1996-14 D06M-015/263

21p AP: 1994US-0191506 19940204
EP-609777 A3 19960515 DW1996-28 C11D-003/37 AP:
1994EP-0101210 19940127

Priority n° : 1993DE-4303320 19930205

Covered countries : 16

Publications count : 5

Cited patents : DE2354432 (Cat. D); EP-404377 (Cat. D)

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (DEGS) DEGUSSA AG
Inventor(s) : ARNOLDI D; LEONHARDT W; LORTZ B;
RAGNETTI M

• Accession codes :

Accession N° : 1994-280420 [35]
Sec. Acc. n° CPl : C1994-127986

• Derwent codes :

Manual code : CPl: A04-D09 A04-F04
A04-F05 A12-W12A D11-A01A D11-A01E
D11-A05 D11-B01 D11-B01C D11-B01D
D11-B02 D11-B08 D11-B11 D11-B19
Derwent Classes : A14 A97 D25

• Update codes :

Basic update code : 1994-35
Equiv. update code : 1994-35; 1996-04;
1996-14; 1996-28

Others :
Image Copyright

Derwent 2002

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

1000

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 43 03 320 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 03 320.2
22 Anmeldetag: 5. 2. 93
43 Offenlegungstag: 11. 8. 94

51 Int. Cl. 5:

C 11 D 3/37

C 11 D 11/00

// (C11D 3/37, 1:02,

1:66, 3:12, 3:08, 3:10,

3:36, 3:20, 3:39, 3:40,

3:386) C11D 17/00,

D06L 1/12, C08L

33/02, 35/00, G01N

21/55

DE 43 03 320 A 1

71 Anmelder:
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

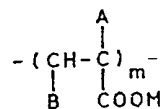
72 Erfinder:
Arnoldi, Detlef, Dr., 6719 Weisenheim, DE;
Leonhardt, Wolfgang, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Lortz,
Beate-Maria, Dr., 6460 Gelnhausen, DE; Ragnetti,
Maurizio, Dr., 6502 Mainz-Kostheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

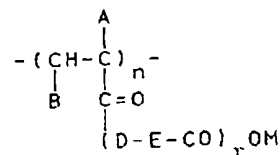
54 Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutztragevermögen, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung eines geeigneten Polycarboxylats hierfür

57 Phosphatarme und phosphatfreie Wasch- und Reinigungsmittel benötigen neben dem Hauptbuilder Zeolith A noch sogenannte Cobuilder, die die Wirksamkeit der Waschmittel erhöhen. Durch Einsatz eines neuen Cobuilders sollen die sekundären Wascheffekte wie Vergrauung und Inkrustierung vermindert werden.

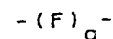
Das neue Waschmittel enthält neben den üblichen Komponenten wie Tensid, calciumbindendes Silikat etc. mindestens 1 Gew.-% eines Polycarboxylats mit der schematischen Struktur (X, Y, Z), worin X für



Y für



und Z für



steht. Diese Carboxylate lassen sich aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellen. Die neuen Waschmittel zeigen gegenüber herkömmlich verwendeten Cobuildern Verbesserungen in allen wesentlichen Waschempfeigenschaften.

Waschmittel, Feinwaschmittel, Colorwaschmittel, Flüssigwaschmittel, Kompaktwaschmittel.

DE 43 03 320 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 94 408 032/174

34/36

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein vorzugsweise phosphatarmes oder -freies, zeolithhaltiges Waschmittelsystem, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung eines geeigneten Polycarbonats hierfür.

Die Entwicklung der Waschmittelbuilder ist in den letzten Jahren allgemein durch eine Ausbreitung phosphatfreier Waschmittel beeinflusst worden. Als häufigster Builderersatz für Phosphat wird Zeolith A eingesetzt. Bedingt durch die langsamere Austauschkinetik des Zeoliths gegenüber Ca-Ionen benötigen phosphatfreie pulverförmige und flüssige Wasch- und Reinigungsmittel neben dem Hauptbuilder Zeolith A noch sogenannte Cobuilder, wie z. B. Soda, Polycarboxylate, NTA, Silikate oder Hydroxycarboxylate.

Gebräuchliche Builderadditive sind zur Zeit polymere Carbonsäuren und deren Salze. Bevorzugt im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel sind z. B. Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate auf Basis von Acrylsäure mit Maleinsäure wie sie z. B. in den Auslegeschriften 20 25 238, 20 44 601, im EP 0 137 669 oder DE 36 04 223 A1 beschrieben werden.

Diese Produkte tragen zur Waschwirkung der Waschmittel bei, indem sie das Schmutztragevermögen verbessern:

Sie verhindern zum einen, daß der Schmutz wieder auf die Wäsche aufzieht und sich störend durch eine Vergrauung der Textilien auswirkt und zum anderen reduzieren sie die Ablagerung anorganischer Salze (Inkrustierung) auf denselben.

Es hat sich zwar gezeigt, daß durch die marktgängigen Produkte der Polycarboxylate die sekundären Wascheffekte Vergrauung und Inkrustierung vermindert werden konnten, jedoch ist eine weitere Optimierung dieser Cobuilder anzustreben, um die Wirksamkeit der Waschmittel zu erhöhen und damit gleichzeitig die Gebrauchseigenschaften der Textilien weiter zu verbessern.

Aufgabe ist ein phosphatarmes oder -freies, zeolithhaltiges Waschmittelsystem mit verbessertem Cobuilder.

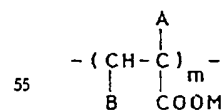
Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Waschmittelsystem gemäß Anspruch 1.

Das neue Waschmittelsystem enthält neben einem Calciumionen-bindenden Silikat mindestens ein (Co)polymer, bevorzugt aus Acrylsäure und Acrolein. Zur Erfindung gehört auch die Verwendung dieser Substanzen in phosphatfreien oder phosphatreduzierten pulverförmigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

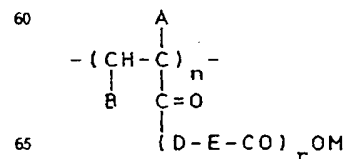
Das erfindungsgemäße Waschmittel enthält

30	Tensid	5—40 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	5—50 Gew.-%
	Polycarboxylat	1—20 Gew.-%
	weiteres Silikat	0—30 Gew.-%
	Carbonat	0—30 Gew.-%
35	organischer Komplexbildner	0—10 Gew.-%
	Phosphonat	0—5 Gew.-%
	Phosphat	0—30 Gew.-%
	Hydroxycarbonsäure	0—20 Gew.-%
40	Bleichmittel	0—30 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	0—10 Gew.-%
	optische Aufheller	0—5 Gew.-%
	Enzym	0—30 Gew.-%
	Vergrauungsinhibitor	0—5 Gew.-%
45	Entschäumer	0—8 Gew.-%
	Füllstoffe	0—40 Gew.-%,

wobei mindestens 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat mit der schematischen Struktur (X, Y, Z) ist, worin X für



Y für



und Z für

—(F)_q—

steht, worin

A = H, OH, C₁–6 Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;

B = H, OH, C₁–6 Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁–6 Alkyl, linear bzw. verzweigt

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch
—(CH₂—CH₂—O)₂₋₄M;

r = 1–5;

ist und

m = 0–99,5 Mol%

n = 0,5–100 Mol%

q = 0–99,5 Mol%

wobei m + n + q = 100 Mol%

bedeutet.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann auch wie folgt definiert werden:

Tensid	5–40 Gew.-%	20
calciumbindendes Silikat	5–50 Gew.-%	
Polycarboxylat	1–20 Gew.-%	
weiteres Silikat	0–30 Gew.-%	
Carbonat	0–30 Gew.-%	25
organischer Komplexbildner	0–10 Gew.-%	
Phosphonat	0–5 Gew.-%	
Phosphat	0–30 Gew.-%	
Hydroxycarbonsäure	0–20 Gew.-%	
Bleichmittel	0–30 Gew.-%	30
Bleichmittelaktivator	0–10 Gew.-%	
optische Aufheller	0–5 Gew.-%	
Enzym	0–30 Gew.-%	
Vergrauungsinhibitor	0–5 Gew.-%	35
Entschäumer	0–8 Gew.-%	
Füllstoffe	0–40 Gew.-%,	

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist

und/oder wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs —C(O)—O[—CH₂—CH₂C(O)O]_rR' hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht

und/oder wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und wobei das Polycarboxylat insbesondere auf einmal oder unmittelbar aufeinanderfolgend mit mehreren, insbesondere allen weiteren der o. g. Komponenten ggf. unter Zusatz von H₂O vermischt und ggf. getrocknet wird.

Bevorzugt enthält das oben beschriebene erfindungsgemäße Waschmittel neben den genannten Komponenten mindestens eine der folgenden Komponenten in der folgend angegebenen Menge

	Tensid	7—30 Gew.-%
	insbesondere	10—20 Gew.-%
	Polycarboxylat	2—10 Gew.-%
	weiteres Silikat	3—15 Gew.-%
5	Carbonat	3—15 Gew.-%
	organischer Komplexbildner	0,5—5 Gew.-%
	Phosphonat	0,1—1 Gew.-%
	Phosphat	0—5 Gew.-%
10	insbesondere	0—1 Gew.-%
	Hydroxycarbonsäure	2—10 Gew.-%
	Bleichmittel	10—25 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	2—8 Gew.-%
	optische Aufheller	0,1—0,3 Gew.-%
15	Enzym	0,3—1 Gew.-%
	Vergrauungsinhibitor	0,5—1,5 Gew.-%
	Entschäumer	0—3,5 Gew.-%
	Füllstoff	0—20 Gew.-%

Als Kompaktwaschmittel enthält die Zusammensetzung jeweils 2—8 Gew.-% an Polycarboxylat und Bleichmittelaktivator.

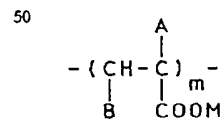
Wenn die Waschmittelzusammensetzung eine Formulierung als Flüssigwaschmittel ist, dann enthält sie

25	anionische Tenside	5—15 Gew.-%
	nichtionische Tenside	10—20 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	10—25 Gew.-%
	Polycarboxylat	1—5 Gew.-%
	Bleichmittel	0 Gew.-%
30	Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%
	Cobuilder	0—8 Gew.-%
	Lösevermittler	0—30 Gew.-%
	Wasser	0—50 Gew.-%

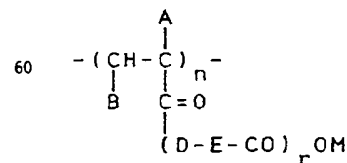
Für eine Formulierung als Feinwaschmittel enthält die Waschmittelzusammensetzung

	anionische Tenside	5—15 Gew.-%
	nichtionische Tenside	1—10 Gew.-%
40	calciumbindendes Silikat	10—50 Gew.-%
	Polycarboxylat	1—5 Gew.-%
	Bleichmittel	0 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%
45	Carbonat	0—20 Gew.-%

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Polycarboxylats der schematischen Struktur (X, Y, Z) worin X für



Y für



und Z für



steht, worin

A = H, OH, C₁–6 Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;

B = H, OH, C₁–6 Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁–6 Alkyl, linear bzw. verzweigt

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch –(CH₂–CH₂–O)₂₋₄M;

r = 1–5;

ist und

m = 0–99,5 Mol%

n = 0,5–100 Mol%

q = 99,5 Mol%

bedeutet, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

Die Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung ist ebenfalls Teil der Erfindung.

Schließlich gehört zur vorliegenden Erfindung auch die Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und

a) einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs –C(O)–O[–CH₂–CH₂C(O)O]_xR' hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht und x = 1–5 ist, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung,

und/oder

b) wobei das Polycarboxylat mit mehreren, insbesondere allen Komponenten ggf. unter Zusatz von H₂O vermischt und ggf. getrocknet wird, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

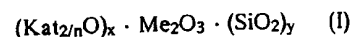
Zur Erfindung gehört auch ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen, bei dem die einzelnen pulverförmigen Komponenten durch Mischen und die flüssigen Komponenten durch Aufsprühen miteinander homogen vermischt werden. Alternativ können wasser- und hitzeempfindliche Komponenten zuerst mit Wasser zu einem Slurry verarbeitet und anschließend sprühgetrocknet werden; die restlichen Komponenten werden – wie oben ausgeführt – nachgemischt.

Insbesondere bei Kompaktwaschmitteln werden die Komponenten vorteilhaft durch Zwangsmischung agglomiert oder extrudiert.

Die Flüssigwaschmittel werden durch Mischen mit einer entsprechenden Menge an Lösevermittler oder an Wasser hergestellt und ggf. konzentriert.

Alle Einzelkomponenten der Zusammensetzung können als Reinsubstanz bzw. als Gemisch entsprechender Komponenten vorliegen. Als calciumbindendes Silikat kommen bevorzugt wasserunlösliche Substanzen, insbesondere Zeolithe zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als wasserunlösliches, zum Binden von Calciumionen befähigtes Silikat eine feinverteilte, gebundenes Wasser enthaltende, synthetisch hergestellte, wasserunlösliche Verbindung der allgemeinen Formel

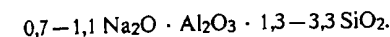


in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten, einsetzen.

Besonders bevorzugt werden Aluminiumsilikate verwendet.

Bei den einzusetzenden Aluminiumsilikaten kann es sich um amorphe oder um kristalline Produkte handeln, wobei selbstverständlich auch Mischungen von amorphen und kristallinen Produkten und auch teilkristalline Produkte einsetzbar sind. Die Aluminiumsilikate können natürlich vorkommende oder aber synthetisch hergestellte Produkte sein, wobei die synthetisch hergestellten Produkte bevorzugt sind. Die Herstellung kann z. B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser erfolgen. Zu diesem Zweck können wäßrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wäßrige Lösung vorliegenden Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus Al(OH)₃, Al₂O₃ oder SiO₂ lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. Aluminatlösungen Aluminiumsilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Aluminiumsilikate, die eine dreidimensionale Raumgitterstruktur aufweisen.

Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g Aktivsubstanz (AS) meist bei etwa 100 bis 180 mg CaO/g AS liegende Calciumbindevermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristallstrukturen (bzw. deren nicht kristalline Vorprodukte), die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:

- a) $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$
 b) $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,4 - 3,3 \text{ SiO}_2$

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

Das in wäßriger Suspension vorliegende amorphe oder kristalline Aluminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wäßrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z. B. 50 bis 400°C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Zweckmäßigerweise geht man nicht über 200°C hinaus, wenn das Aluminiumsilikat für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen ist. Die Aluminiumsilikate brauchen jedoch nach ihrer Herstellung zur Bereitung einer erfindungsgemäßen Suspension überhaupt nicht getrocknet zu werden; vielmehr kann — und dies ist besonders vorteilhaft — ein von der Herstellung noch feuchtes Aluminiumsilikat verwendet werden. Es lassen sich jedoch auch bei mittleren Temperaturen, beispielsweise bei 80 bis 200°C, bis zur Entfernung des anhaftenden flüssigen Wassers getrocknete Aluminiumsilikate zur Bereitung erfindungsgemäßer Suspensionen verwenden.

Die Teilchengröße der einzelnen Aluminiumsilikatpartikel kann verschieden sein und z. B. im Bereich zwischen 0,1 µ und 0,1 mm liegen. Diese Angabe bezieht sich auf die Primärteilchengröße, d. h., die Größe der bei der Fällung und gegebenenfalls der anschließenden Kristallisation anfallenden Teilchen. Mit besonderem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01 µ, insbesondere von 8 bis 0,1 µ bestehen.

Vorzugsweise enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmessern oberhalb von 45 µ. Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden entstanden sind, bezeichnet.

Im Hinblick auf die Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden hat sich die Verwendung der von ihrer Herstellung noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen besonders bewährt, da sich herausgestellt hat, daß bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte eine Bildung von Sekundärteilchen praktisch vollständig unterbunden wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als calciumbindendes Silikat pulverförmiger Zeolith, insbesondere des Typs A, vorteilhaft mit besonders definiertem Teilchenspektrum eingesetzt.

Derartige Zeolithpulver können gemäß DE-AS 24 47 021 DE-AS 25 17 218, DE-OS 26 52 419, DE-OS 26 51 420, DE-OS 26 51 436, DE-OS 26 51 437, DE-OS 26 51 445, DE-OS 26 51 485 hergestellt werden. Sie weisen dann die dort angegebenen Teilchenverteilungskurven auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein pulverförmiger Zeolith des Typs A verwendet werden, der die in der DE-OS 26 51 485 beschriebene Teilchengrößenverteilung aufweist.

Die Polycarboxylate können sowohl als Säure als auch als Salz bzw. als teilneutralisierte Substanz verwendet werden; als Gegenionen eignen sich Metallionen sowie stickstoffhaltige Kationen.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate der Struktur (X, Y, Z) sind bevorzugt Copolymere aus Acrylsäure und Acrolein. Die Verteilung der Monomeren im Polymer ist üblicherweise statistisch (random), die Endgruppen des Polymers (X, Y, Z) sind üblicherweise die unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen entstehenden. Das copolymerisierbare Monomer F wird vorteilhaft so gewählt, daß es die Cobuilderwirkung des gesamten Polymer nicht beeinträchtigt. Geeignete Monomere F sind

— monoethylenisch ungesättigte, carboxylgruppenfreie Monomere. Z. B. Hydroxy(meth)acrylate mit $(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ als Estergruppe, wobei $x = 2-4$ ist. (Meth)acrylamid, (Meth)acrylonitril, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 2-(meth)acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Allylalkohol, Vinylglykol, Vinylacetat, Allylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-vinylformamid, N-Vinylimidazol, N-vinylimidazolin, 1-Vinyl-, -2-methyl-2-imidazolin. Ester der (Meth)acrylsäure mit 1-8 C-Atome im Alkoholrest wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat evtl. mit Alkohol- bzw. mit Aminogruppen funktionalisiert, Ethylen, Propylen, Methylvinylether, Ethylvinylether, Styrol und alphaMethylstyrol. Alle monomeren Säure und Basen können evtl. auch als Salze verwendet werden.

— Mehrfachethylenisch ungesättigte Monomere. Z. B. Ester aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol bzw. Hexandiol mit (Meth)acryl-, Malein- bzw. Fumarsäure, Ester aus Polyethylenglykol bzw. Copolymeren aus Ethylen- und Propylenglykol mit (Meth)acrylsäure, Maleinsäure bzw. Fumarsäure, zwei- bis dreifach mit (Meth)acryl- bzw. Maleinsäure veresterte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Trimethylolpropan, mindestens zweifache Ester aus (Meth)acryl- bzw. Maleinsäure und Glycerin bzw. Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Polyethylenglykoldivinylether, Trimethylolpropandiallylether, Butandioliallylether, Pentaerythrittriallylether, Divinylnharstoff.

Unter die Monomere F fallen auch solche Polymerbausteine, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber den entsprechenden Ausgangsverbindungen chemisch modifiziert wurden.

Für die Komponente Y eignen sich zum einen monoethylenisch ungesättigte Aldehyde wie Acrolein und Methacrolein, die während der Polymerisation zur entsprechenden Säure oxidiert werden, sowie monoethylenisch ungesättigte Ester oder höhere Veresterungshomologe sowie Amide, die dem Strukturelement Y entsprechen.

Für die Komponente X eignen sich monoethylenisch ungesättigte C_3 bis C_8 Mono- bzw. Dicarbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure sowie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citracon-

säure, Crotonsäure. Auch geeignet sind die aus diesen Verbindungen abgeleiteten Ester sowie Amide, die dem Strukturelement X entsprechen.

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Polycarboxylate sind polymere Cobuilder, die 0,5–100 Mol-% der Monomerstruktur $-(CH_2-CH-COOR)-$ beinhalten, wobei $R = CH_2-CH_2-COOR'$ und R' H bzw. R ist, sowie ihre Salzform (z. B. Alkalimetalle sowie Ammoniumverbindungen sind als Gegenion geeignet).

Zur quantitativen Bestimmung dieser esterhaltigen Seitenketten, die besonders durch die Verwendung von Acrolein als Monomer zu entstehen scheinen, eignet sich das 1H -NMR.

In Fig. 1 ist ein 1H NMR-Spektrum eines Copolymerisats aus 80% Acrolein und 20% Acrylsäure in D_2O dargestellt. Das Spektrum wurde an einem Bruker AMX 500 Spektrometer bei 500,13 MHz aufgenommen. Durch Dialyse mittels einer semipermeablen Membrane mit Trenngrenze bei 2000 g/mol (Eichung über Polyoxymethylen) können alle niedermolekularen Anteile abgetrennt werden. Das NMR-Spektrum des so gereinigten Polymers (Fig. 2) erlaubt die quantitative Erfassung der am Polymer gebundenen Esterstruktur, die durch die eindeutigen Signale bei 4,2–4,4 ppm erkenntlich wird.

Das mittlere Molekulargewicht (\bar{M}_w) der Copolymere kann sich innerhalb einer breiten Spanne bewegen, wobei zu berücksichtigen ist, daß Moleküle mit zu niedrigem Polymerisationsgrad weniger gute Wascheigenschaften aufweisen, während zu hohe Molekulargewichte unerwünscht verdickend wirken. Somit sind Copolymerisate mit Molekulargewicht zwischen 500 und 500 000 g/mol einsetzbar, bevorzugt aber sind 2000 bis 100 000 g/mol oder, noch besser, 5000 bis 50 000 g/mol.

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt über Gelpermeationschromatographie (GPC) an Lichrospher Diol Säulen (Fa. Merck) und mit Phosphatpuffer (pH = 7) als Eluentlösung. Eine Kalibrierung kann am besten mit engverteilter Polyacrylsäure erfolgen. Dabei bewirkt die nicht konstante chemische Zusammensetzung der für dieses Patent interessanten Copolymere einen Fehler in dem Absolutwert des Molekulargewichtes. Diese allgemein bekannte Fehlerquelle kann nicht ohne weiteres beseitigt werden, so daß alle hier gemachten Angaben über das Molekulargewicht als relativ zu der Kalibrierung mit Polyacrylsäure zu verstehen sind. Verwendbar sind grundsätzlich auch Mischungen von Polymeren, sowohl mit unterschiedlicher Zusammensetzung als auch mit gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Molekulargewichten. Die Acrylsäurepolymerisate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Hilfreiche Hinweise dazu sind in "Acrylic and Methacrylic Acid Polymers", J. W. Nemecek und W. Bauer jr, und in "Radical Polymerisation", C. H. Bamford, in jew. Vol. 1 und 13 der "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, New York 1990 zu finden. Derartige Verfahren sind auch zum Beispiel in "Acrylic acid polymers", M. L. Mitter in "Encyclopedia of polymer science and technology", Vol. 1 Interscience Publishers, New York 1964 beschrieben.

Die Herstellung der (Co)polymerisate kann durch alle üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren geschehen. Beispielsweise werden folgende Herstellmethoden genannt: Lösungspolymerisation, wobei die Monomere in Wasser oder in anderem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit eventuellen Zusätzen von niedermolekularen organischen und/oder anorganischen Verbindung gelöst werden. Fällungspolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomere mindestens zum Teil löslich und die Polymere nicht löslich sind. Emulsions- und Suspensionspolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomere nicht löslich sind und die Emulsionen bzw. Suspensionen durch Zusatz von nieder- und/oder hochmolekularen Substanzen stabilisiert werden.

Auch eine durch Strahlen induzierte Polymerisation kann zur Herstellung der Polymerisate verwendet werden.

Bevorzugt wird jedoch die Lösungspolymerisation in Wasser, wie im nachfolgenden Text beschrieben wird. Die Monomerkonzentration bewegt sich zwischen 5 und 70%, wobei je nach Viskosität der entstehenden Polymerlösung 25 bis 50% bevorzugt wird.

Als Initiatoren sind sowohl thermisch zersetzbare Radikalspender, die eine ausreichende Löslichkeit im gewählten Lösungsmittel bzw. in den Monomeren aufweisen, als auch mehr-komponentige Redoxinitiatoren geeignet. Bevorzugt sind jedoch wasserlösliche Substanzen wie Wasserstoffperoxid sowie Peroxodisulfate der Alkalimetalle oder des Ammoniums.

Die Polymerisationstemperatur wird zusammen mit der Initiatormenge benutzt, um das Molekulargewicht des gewünschten Polymerisats zu steuern. Sie liegt zwischen 30 und 180°C, wobei es von Vorteil ist, sie zwischen 60 und 130°C zu halten. Niedrige Temperaturen bringen meistens zu hochmolekulare Polymerisate, zu hohe Temperaturen können Polymerabbau und Färbung verursachen.

Das Molekulargewicht kann auch durch geeignete Regler wie Thioderivate und niedermolekulare Alkohole gesteuert werden. Geeignet sind z. B. Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure sowie deren Ester und 2-Mercaptoethanol.

Ähnliche Polymere sind aus der DE 23 54 432 C3 und der hierin erwähnten Literatur bekannt. Gemäß dieser Schrift werden jedoch mit Zeolithen solche Waschmittelpolymere eingesetzt, die ausschließlich Carboxylgruppen, Aldehydgruppen, Alkohole und Vinylgruppen enthalten. D. h. die Polymere wurden teils einer Cannizzaro-Reaktion unterworfen und allgemein unter solchen Reaktionsbedingungen hergestellt, bei denen bei der Acroleinpolymerisation keine Estergruppen, dafür aber Alkoholgruppen entstehen.

Tenside vermitteln via Benetzung und Umnetzung die angestrebte Reinigungswirkung und gewährleisten das Schmutztragevermögen, das durch andere Inhaltsstoffe weiter ausgeprägt wird.

Typisch für Waschmittelrezepturen sind immer Tensidkombinationen, da Mischungen unterschiedlicher grenzflächenaktiver Stoffe synergistische Wirkung zeigen, d. h. ein gegenüber der Addition der Einzeleffekte erhöhtes Leistungsvermögen (performance).

Sehr leistungsfähige synergistische Tensidkombinationen erhält man aus linearen Alkylbenzolsulfonaten und Fettalkoholpolyglykolethern. Für niedrige Waschttemperaturen (30 bis 60°C) werden zur Schaumregulierung

längerkettige Seifen durch maßgeschneiderte Siliconöle ersetzt.

Ein Teil der Alkylbenzolsulfonate kann durch Alkylsulfate ersetzt werden, die zudem ein günstigeres anaerobes Abbauverhalten zeigen. Bei den Fettalkoholpolyglykolethern gibt es Alternativen für den hydrophoben Molekülteil, der entweder auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Fettalkohole im engeren Sinne) oder petrochemisch (Oxo- oder Ziegler-Alkohole) zugänglich ist. Die neue Tensidklasse der Alkylpolyglykoside, Repräsentanten der Nonionics "ohne Ethylenoxid", die ausschließlich auf Basis der nachwachsenden Rohstoffe Fettalkohole (Fette und Öle) und Stärke bzw. Zucker zugänglich sind, werden derzeit insbesondere für Flüssigwaschmittel eingesetzt. Bei den Fettalkoholpolyglykolethern geht der Trend zu den niedriger ethoxylierten Produkten, welche das Auswaschen von Fettverschmutzungen besonders bei niedrigen Temperaturen verbessern.

Als Bleichsysteme werden in Waschmitteln insbesondere Produkte zur oxidativen Entfernung farbiger Verunreinigungen eingesetzt. Der generelle Trend, bei niedrigerer Temperatur zu waschen, sowie die Zunahme des Anteils an gegenüber Baumwolle oder Leinen temperaturempfindlicheren Mischgeweben machen den Einsatz von Bleichaktivatoren nötig, da Natriumperborat erst oberhalb 60 bis 70°C wirksam ist.

Die aktivierte Bleiche bei oder unter 60°C beruht — bei Einsatz von N-Acetylverbindungen als Bleichmittelaktivatoren — auf der Bildung des Peressigsäure-Anions in der Waschflotte, das ein höheres Oxidationspotential als das durch Hydrolyse aus Perborat freigesetzte Perhydroxid-Anion hat.

Zur Übertragung der Acetylgruppe auf das Perhydroxid-Anion eignen sich N,N,N',N'-Tetraacetylmethylendi-amin (TAED) und das 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT). DADHT ist bei niedrigen Waschttemperaturen etwas leistungsfähiger als TAED und hat zudem den Vorteil, daß im Unterschied zum TAED alle im Molekül verfügbaren Acetylgruppen in der Bleiche verwertet werden (im TAED nur zwei von vier).

Das Peressigsäure-Anion ist gegenüber hydrophilen, bleichbaren Flecken am wirksamsten. Auch langkettige Diperoxy-carbonsäuren sind vor allem bei niedrigeren Temperaturen effektiv wie z. B. Dodecan-1,12-dipärsäure. Ein Einsatz von Alkanoyloxy-benzolsulfonaten (AOBS) mit Alkylkettenlängen von C₈ bis C₁₀ ist ebenso wie Nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS) vorteilhaft. In dem in der Waschflotte aus NOBS und Perborat gebildeten Nonan-1-pärsäure-Anion (p-Hydroxybenzolsulfonat als Abgangsgruppe) halten sich Hydrophilie und Lipophilie eine so gute Balance, daß das Bleichvermögen trotz der gegenüber dem TAED-System geringeren Aktivsauerstoffwerte in der Flotte insgesamt vergleichbar gut ist. Außerdem ist NOBS stickstofffrei.

Insbesondere in Kompaktwaschmitteln wird Natriumperborat-tetrahydrat durch das Monohydrat ersetzt.

Aus ökologischen Gründen (Minderung der Bor-Belastung der Gewässer) kann das Perborat durch Percarbonat substituiert werden, was jedoch wegen dessen mangelnder Stabilität in Waschmitteln bisher problematisch ist.

Auch Natriumperborat muß stabilisiert werden. Vor allem soll die durch Schwermetalle, besonders Kupfer-Ionen, verursachte radikalische Zersetzung vermieden werden, als deren Folge auch Faserschädigungen auftreten können. Die dafür früher üblichen Komplexbildner, wie EDTA, sind inzwischen wegen mangelnder biologischer Abbaubarkeit aus den Formulierungen weitgehend ersetzt. Alternativen sind z. B. bestimmte Eiweißhydrolysate, deren Biuretstrukturen für die Komplexbildung von Kupfer besonders geeignet sind. Als Stabilisatoren dienen in vielen Fällen noch Phosphonate.

Enzyme sind fast unverzichtbare Inhaltsstoffe in Universalwaschmitteln und in vielen anderen Formulierungen für das Waschen und Reinigen. Eingesetzt werden Pankreatin (Trypsin), Proteasen, Amylasen, Cellulasen und Lipasen.

Proteasen bauen — meist hochmolekulare — Eiweißverschmutzungen, wie Blut- und Eiflecken, ab, die durch Tenside allein von der Faser nicht gelöst werden können. Die meist mit Proteasen gemeinsam eingesetzten α -Amylasen dienen sowohl dem Abbau des stärkehaltigen Schmutzes als auch der Spaltung der durch Stärke selbst sowie deren Abbauprodukte, die Dextrine, vermittelten klebstoffartigen Bindung zwischen Faser und Partikelschmutz.

Die Cellulasen (celluloseabbauende Enzyme) ermöglichen nicht nur die Reinigung, sondern auch das "Erweichen" und eine Farbauffrischung von Baumwolltextilien.

Lipasen, also fettsplattendes Enzyme, haben Bedeutung für die Verstärkung der Waschkraft. Sie können vor allem dazu beitragen, einen erhöhten Tensideinsatz bei niedrigen Waschttemperaturen in Grenzen zu halten.

Optische Aufheller, auch (Fluoreszenz)-Weißtöner (fluorescent whitening agents, FWA) genannt, absorbierenden für das menschliche Auge nicht sichtbaren UV-Anteil des Sonnenlichts im Wellenlängenbereich um 350 nm und emittieren blaue (je nach Struktur auch blaugrüne) Fluoreszenzstrahlung um 440 nm (500 nm). Die Fluoreszenzstrahlung der z. B. auf textile Fasern aufgezogenen Weißtöner addiert sich zum reflektierten sichtbaren Licht, so daß nicht nur ein etwaiger Gelbstich eines an sich weißen Gewebes, wie er nach mehrfacher Nutzung und Reinigung auftreten kann, wieder zu Weiß "ergänzt", sondern insgesamt auch ein intensiveres, ein "strahlenderes" Weiß erzielt wird.

Insbesondere Stilbenderivate sind geeignet. Daneben spielen noch Cumarin- und Chinolon- (Carbostyryl-) sowie 1,3-Diphenylpyrazolin-Strukturen, Naphthalindicarbonsäure- und Zimtsäure-Derivate sowie Kombinationen von Benzoxazol- oder Benzimidazol-Strukturen mit konjugierten Systemen eine bestimmte Rolle.

Jüngst werden in Waschmitteln auch Polymere eingesetzt, welche die Farbübertragung von einem Gewebe auf ein anderes verhindern. Dafür eignen sich vor allem spezielle Polyvinylpyrrolidone und Homopolymere des Vinylimidazols. In Universalwaschmittel-Formulierungen, die Farbübertragungsinhibitoren enthalten, wird dafür auf Bleichsysteme und auf Weißtöner meist verzichtet.

Carbonat wie Soda dient der Verstärkung der Waschwirkung (Alkaliereserve).

Füllstoffe, wie z. B. Natriumsulfat, können zur Verbesserung der Handhabbarkeit und Rieselfähigkeit zugegeben werden.

Weiteres Silikat, z. B. Wasserglas, wirkt als Korrosionsinhibitor; oder z. B. Magnesiumsilicat, wirkt (wie Phosphonat) als Stabilisator. Amorphe und kristalline Disilikate können aber neuerdings auch Einsatz als

Cobuilder und in Spezialwaschmittel als Hauptbuilder finden.

Hydroxycarbonsäuren können als Cobuilder neben Polymer und Zeolith A eingesetzt werden und zwar übernehmen sie eine sogenannte Carrier-Funktion für Ca-Ionen.

Vergrauungsinhibitoren suspendieren den abgelösten Schmutz in der Waschflotte.

Phosphate können als Hauptbuilder neben Zeolith A in p-reduzierten Formulierungen eingesetzt werden bzw. in geringeren Mengen übernimmt Phosphat als Carrier Cobuilderfunktion im Waschmittel. 5

Lösevermittler finden bevorzugt Einsatz in flüssigen Waschmitteln. Geeignet sind z. B. Polyethylenglykole mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und molarer Masse zur Mischung mit Tensiden, Alkohol oder Wasser.

Desweiteren können noch übliche oder neuere Komponenten in den Waschmittelzusammensetzungen enthalten sein, wie z. B. Farbstoffe, Parfümöle, Weichmacher oder die oben beschriebenen Farbübertragungsinhibitoren. 10

Die Erfindung wird im folgenden an Hand von Beispielen und Figuren näher ausgeführt.

Es zeigen

Fig. 1 ein NMR-Spektrum eines erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren;

Fig. 2 ein NMR-Spektrum des Polymeren aus Fig. 1 nach Dialyse; 15

Fig. 3 Vergrauungswerte nach der 10. Wäsche;

Fig. 4 Vergrauungswerte nach der 25. Wäsche;

Fig. 5 Inkrustationswerte nach der 10. Wäsche;

Fig. 6 Inkrustationswerte nach der 25. Wäsche;

Fig. 7 Vergleichende Waschversuche ohne Zeolith, Vergrauungswerte nach der 10. Wäsche; 20

Fig. 8 Vergrauungswerte nach der 25. Wäsche;

Fig. 9 Inkrustationswerte nach der 10. Wäsche; und

Fig. 10 Inkrustationswerte nach der 25. Wäsche.

Herstellung der Polycarboxylate 25

Beispiel 1

In einem mit Kühler, Rührer und Temperiertorrichtungen ausgestatteten Reaktor werden 720 Gewichtsteile VE-Wasser und 424 Teile H_2O_2 (50%) vorgelegt und auf $70^\circ C$ aufgeheizt. Unter starker Rührung werden durch getrennte Leitungen 950 Teile Acrolein, 245 Teile Acrylsäure und 424 Teile 50%iges H_2O_2 vier Stunden lang gleichzeitig dosiert. 105 Minuten nach Zuleitungsanfang beginnt die Dosierung von insgesamt 1000 Teilen VE-Wasser, die zu 300 Teile/Stunde hineinfließt. 30

Nach sieben Stunden Gesamtreaktionszeit wird die Temperatur für eine dreistündige Nachreaktion auf $95^\circ C$ gebracht. 35

Nach Abkühlung wird der Reaktorinhalt durch NaOH-Lösung auf pH 7–9 eingestellt.

Dabei entsteht eine 35,1%ige Polymerlösung mit einer Viskosität von 400 mPa·s. Das Polymerisat weist ein mittleres Molekulargewicht von 8000 g/mol auf.

Durch 1H -NMR einer dialysierten Probe werden ung. 12 Gew.-% der Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_nCOOR'$ nachgewiesen. 40

Beispiel 2

In einem ähnlichen Reaktor wie im Beispiel 1 werden 450 Teile VE-Wasser und 150 Teile 50%iges H_2O_2 vorgelegt und auf $90^\circ C$ aufgeheizt. Unter starker Rührung werden 525 Teile Acrylsäure, 225 Teile Acrolein und 150 Teile 50%iges H_2O_2 drei Stunden lang in den Reaktor geleitet. Danach wird die Temperatur auf $97^\circ C$ eingestellt und noch fünf Stunden lang nachreagieren lassen. Nach Abkühlung erhält man eine 50,2%ige Polymerlösung mit einer Viskosität von 1800 mPa·s. Das Polymer besitzt $M_w = 25\,000$ g/mol. Die Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_nCOOR'$ kann zu ung. 10 Gew.-% durch 1H -NMR nachgewiesen werden. 50

Beispiel 3

Mit einem ähnlichen Verfahren wie im Beispiel 2 werden als Monomere 600 Teile Acrylsäure und 150 Teile Acrolein verwendet. Die Dosierzeit beträgt 2 h. Die gewonnene 50,5%ige Polymerlösung besitzt eine Viskosität von 2200 mPa·s. Das Polymer hat ein mittleres Molekulargewicht von 20 000 g/mol. Die Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_nCOOR'$ kann zu ung. 4 Gew.-% durch 1H -NMR nachgewiesen werden. 55

Beispiel 4

Nach dem Verfahren von Beispiel 2 werden als Monomere 675 Teile Acrylsäure und 75 Teile Acrolein benutzt. Die erhaltene 52,5%ige Lösung mit einer Viskosität von 6700 mPa·s beinhaltet ein Polymerisat mit $M_w = 21\,000$ g/mol und ung. 1 Gew.-% der Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_nCOOR'$. 60

Beispiel 5

In einem Reaktor wie nach Beispiel 1 werden 200 Gew.-Teile VE-Wasser vorgelegt und auf $95^\circ C$ aufgeheizt. Innerhalb von zwei Stunden werden eine Lösung aus 53 Teilen Natriumperoxodisulfat in 320 Teilen VE-Wasser, 65

510 Teilen β -Carboxyethylacrylat, 90 Teilen Acrylsäure und 320 Teilen VE-Wasser unter starker Rührung gleichzeitig zugeleitet. Anschließend erfolgt 1,5 Stunden lang eine Nachreaktion bei 98–100°C.

Die erhaltene wasserdünne 42,1%ige Lösung ist trüb und neigt zu Phasentrennung; nach neutraler Einstellung durch 1M NaOH wird eine vollständige Löslichkeit erreicht. Das Polymer besitzt ein Mw von 5200 g/mol und beinhaltet laut NMR-Auswertung ung. 85 Gew.-% der Struktur $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x\text{CO}-\text{OR}'-$.

Beschreibung der Waschmittelrezepturen

Von besonderer praktischer Bedeutung ist die Anwendung der Copolymere auf Acrylsäure/Acroleinbasis in Waschmitteln, da sie die Nachteile der bekannten Waschmittel wesentlich vermindern. Diese erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten neben den neuartigen Copolymeren auch konventionelle Substanzen, die im folgenden detaillierter beschrieben werden sollen:

A) Tenside

Der Anteil der Tensidkomponente an der Gesamtwaschmittelrezeptur beträgt zwischen 5–40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7–30 Gew.-% und besonders zwischen 10–20 Gew.-%. Zum Einsatz kommen sowohl anionische wie auch nichtionische Tenside. Der Anteil der anionischen Tenside sollte mindestens 5 Gew.-% betragen und liegt bevorzugt im Bereich zwischen 5–10 Gew.-%. Als anionische waschaktive Substanzen besitzen besonders Sulfate und Sulfonate eine praktische Bedeutung. Zu den Sulfonaten gehören beispielsweise Alkylbenzolsulfonate vorzugsweise mit geradkettigen Alkylresten, Olefin-, Alkan- oder auch Fettsäureestersulfonate.

Als Tenside vom Sulfattyp sind Fettalkoholsulfate z. B. aus Kokosfett- oder Talgfettalkoholen zu nennen. Zu den nichtionischen Tensiden gehören z. B. Polyethylenoxid-Kondensationsprodukte von primären und sekundären aliphatischen Alkoholen, Alkylphenolen oder auch Alkylpolyglycoside im Bereich zwischen 0–20 Gew.-% bevorzugt zwischen 0–10 Gew.-%.

B) Builder-Komponenten

Das Waschmittel sollte ein oder mehrere Waschmittelbuilder enthalten. Aus dem Bereich der Ionenaustauscher sind hier vorzugsweise synthetische Natriumaluminiumsilikate vom Zeolith A-Typ zu nennen. Geeignet ist ferner Zeolith NaX oder Zeolith P sowie Mischung aus den genannten Verbindungen. Dieser Waschmittelbestandteil ist in der Rezeptur mit 5–50 Gew.-% bevorzugt mit 10–30 Gew.-% vertreten.

Die erfindungsgemäßen Polycarboxylate werden im Bereich von 0,1–20 Gew.-%, vorteilhaft zu mind. 0,5 Gew.-%, bevorzugt zu mind. 1 Gew.-%, insbesondere jedoch im Bereich von 2–10 Gew.-% eingesetzt.

Weitere anorganische Builder wie Na- oder K-Carbonat oder Silikate (in kristalliner und amorpher Form) können das Buildersystem ergänzen oder vervollständigen. Beide Substanzarten können je im Bereich zwischen 0–30 Gew.-%, bevorzugt aber zwischen 3–15 Gew.-% eingesetzt werden.

Auch komplexbildende Substanzen wie Nitrilotriessigsäure, deren Anteil 0–10 Gew.-%, bevorzugt 0,5–5% beträgt sowie Di- oder Polyphosphonsäuren im Bereich zwischen 0–5 Gew.-% vorzugsweise 0,1–1% oder Derivate der Hydroxycarbonsäuren wie Citrat oder Tartrat im Bereich zwischen 0–20%, bevorzugt zwischen 2–10% sind als Builderkomponenten einsetzbar.

Phosphate können in einem Bereich von 0–30% eingesetzt werden.

C) Bleichmittel/Bleichmittelaktivatoren

Bei den in Wasser H_2O_2 liefernden Bleichmitteln haben besonders Natriumperborattetrahydrat bzw. Monohydrat oder gecoatete Percarbonate eine praktische Bedeutung. Sie werden im Bereich zwischen 0–30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10–25 Gew.-% eingesetzt.

Als Bleichmittelaktivatoren für Perverbindungen sind organische N-Acyl bzw. O-Acylverbindungen wie z. B. TAED von praktischer Bedeutung. Sie werden im Bereich zwischen 0–10 Gew.-%, vorzugsweise von 2–8 Gew.-% eingesetzt.

D) Enzyme

In die Waschmittelrezeptur können weiterhin Enzyme eingearbeitet werden, die für bestimmte Schmutzarten spezifisch sind, beispielsweise Proteasen, Amylasen oder Lipasen. Bevorzugt werden Kombinationen aus Enzymen mit verschiedener Wirkung eingesetzt. Ihr Anwendungsbereich liegt zwischen 0–3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 0,3–1 Gew.-%.

E) Optische Aufheller

Waschmittel können als optische Aufheller insbesondere Derivate der folgenden Verbindungen enthalten: Stilbene, Biphenylstilbene, Diphenylpyrazoline, Kumarin oder Kombinationen aus Benzoxazol oder Benzamidozol. Sie werden im Bereich von 0–5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich 0,1–0,3% eingesetzt.

F) Zusätzliche Vergrauungsinhibitoren

Die Waschmittel können noch zusätzlich Vergrauungsinhibitoren enthalten, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Waschlösung suspendieren. Als Beispiel sind hier Methyl- oder Carboxymethylcellulosen zu nennen. Ihr Anteil im Waschmittel kann 0–5 Gew.-%, insbesondere 0,5–1,5 Gew.-% betragen.

5

G) Entschäumer

Schauminhibitoren werden im allgemeinen in Mengen von 0–8 Gew.-% eingesetzt. Gebräuchlich sind hier Seifen, Silikonöle oder auch hydrophobe Kieselsäuren. Bei nichttensidartigen Entschäumern reichen wegen der im Vergleich zu Seifen stärkeren Wirkung allgemein Mengen von 0–3,5 Gew.-%.

10

Durchführung von Waschversuchen

Die gute Wirkung der neuen oben beschriebenen Copolymere konnte in vergleichenden Waschtesten mit marktüblichen Waschmittelpolymeren festgestellt werden. Bei den Marktprodukten (MP) handelte es sich um ein Homopolymer (MP1) auf Polyacrylatbasis und einem \bar{M}_w von 120 000 g/mol und einem Copolymer (MP2) auf Basis Acryl/Maleinsäure (etwa 30/70) mit $\bar{M}_w = 70 000$ g/mol. In diesen Produkten war die Struktur $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-\text{COOH}-$ nicht nachweisbar.

15

Diese Produkte wurden in vergleichenden Waschtesten nach DIN 44983 mit den Copolymeren aus Beispiel 1 bis Beispiel 5 (in den folgenden Abbildungen als B1, B2, B3, B4, B5 beschrieben) getestet.

20

A) Zusammensetzung der Waschmittel (Gew.-%)

Die in den Waschmitteln eingesetzten Polymere wurden mit NaOH neutralisiert und resultierten in einem Aktivwirkstoffgehalt von 40–54%.

25

Aktivgehalt

B1	50,0%
B2	50,8%
B3	54,0%
B4	50,4%
B5	40,7%
MP1	40,0%
MP2	40,0%

30

35

In der Waschmittellösung wurden nur die Polymere variiert, die anderen Waschmittelinhaltsstoffe wurden für jede Rezeptur gleichgehalten. Der Aktivgehalt der eingesetzten Polymere wurde auf 4% berechnet. Der Ausgleich in der Rezeptur, bedingt durch den unterschiedlichen Feststoffgehalt der Polymere, wurde durch Sulfat erreicht.

40

Marlon ARL	9,38
Dehydol TA5	0,80
Dehydol LT7	3,20
Edenor HT35	2,80
Blankophor	0,15
Tinopal CBS-X	0,02
Relatin HC-Comp	1,10
Trilon B	0,23
Soda	10,00
Perborat 4H ₂ O	20,00
Portil N	3,00
Wessalith CS	32,90
TAED	3,18
Alcalase 2,5 T	0,50

45

50

55

60

65

	Polymer	Natriumsulfat
	B 1	8,00
	B 2	7,89
5	B 3	8,49
	B 4	7,94
	B 5	9,83
10	MP 1	10,0
	MP 2	10,0
		2,74

15

B) Waschbedingungen

Die Waschbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

20	Waschmaschinentyp:	Miele W 763
	Programm:	Koch-/Buntwäsche ohne Vorwäsche
	Temperatur/Härte:	60°C/20 dH
	Waschmittelmenge:	130 g (10,0 g/l)
25	Ballaststoff:	20 St. Baumwolle, weiß
		3 St. Frottee
		2 St. Handtücher
		Gewicht = 3,3 kg
	Weißgewebe:	Frottee, Handtuch, Baumwolle und Baumwolle/grüne
30		Streifen (WFK) 0,8 kg
	Aufhängung:	zu jedem ungeraden Waschgang
		Blut (EMPA 111)
		Standard (EMPA 101)
35		Hautfett (WFK 10 D)
		Tee, (WFK 10)
	Sekundärwaschvermögen:	1 Zyklus, 25 Wäschen, bestimmt wurden Inkrustation
		und Vergrauerung nach der 10. und 25. Wäsche

40 Die Wäschereiforschung Krefeld (WFK) und die Eidgenössische Material Prüfanstalt (EMPA) Schweiz verkaufen Testanschmutzungen für Waschversuche. Diese Testanschmutzungen heißen z. B. EMPA 111 für Blutan-
schmutzungen etc.

3.) Ermittlung der Meßwerte zur Bestimmung des Sekundärwaschvermögens

45

Die Vergrauerung oder Schmutzredeposition wird über die Reflexion R 457 nm mittels eines Spektralphotometers (DC 3890) der Fa. Datacolor bestimmt. An den neuen Geweben wird der Weißgrad als Nullwert vor dem Waschzyklus bestimmt. Die Ergebnisse der Vergrauerung sind als Remissionsminderung ($\Delta R = R_{\text{Nullwert}} - R_{\text{gemessen}}$) angegeben. Pro Weißgewebe werden 5 Meßpunkte bestimmt und daraus der Mittelwert und Streuung berechnet. Nach DIN 44 983 Teil 50 wird der LSD-Wert (Kleinste Signifikante Differenz) berechnet. Die Rangfolge ergibt sich über eine Benotung der einzelnen an den verschiedenen Geweben ermittelten Meßwerten.

Die Bestimmung der Inkrustation erfolgt über den Aschegehalt (Doppelbestimmung). Je 2 g Gewebe werden in einem Vorverascher bei 500°C (1 h lang) geglüht, und anschließend 1 h in einem Muffelofen bei 800°C verascht. Die Tiegel werden zurückgewogen.

55

Ergebnisse

60 Vergrauerung nach der 10. Wäsche (Abb. 3): Gute Waschresultate an Frottee (F) sind besonders beim Beispiel 1 mit einem ΔR von 4,13 festzustellen. Beispiel 3 ($\Delta R = 2,81$) und 5 ($\Delta R = 2,85$) zeigen signifikant vergleichbare Ergebnisse zu den Marktprodukten MP1 ($\Delta R = 2,89$) und MP2 ($\Delta R = 2,75$), da der LSD-Wert 0,27 beträgt. Beispiel 2 ($\Delta R = 1,47$) und 4 ($\Delta R = 2,65$) zeigen im Vergleich zu den beiden Marktprodukten abfallende Leistungen an Frottee.

65 Am Testgewebe Baumwolle mit grünen Streifen (BW/GS) weist Beispiel 2 ($\Delta R = 5,26$) die besten Ergebnisse gefolgt von Beispiel 1 und 3 (beide gleichrangig: $\Delta R = 4,84$) und Beispiel 4 ($\Delta R = 3,76$). Die Marktprodukte weisen eine schlechtere Vergraueungsinhibierung an diesen Geweben auf. Der ΔR -Wert beträgt für MP1 = 2,51 und für MP2 = 3,4. Der ermittelte LSD-Wert lag bei 0,24.

Auch bei der Vergraueungsinhibierung am Gerstenkornhandtuch (H) zeigen die Marktprodukte (ΔR von MP1

= 7,02 MP2 = 7,94) gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen eine abfallende Leistung auf. Lediglich Beispiel 4 ($\Delta R = 7,61$) ist mit der Leistung von MP2 signifikant vergleichbar. Beispiel 1, 2, 3 und 5 weisen ΔR -Werte $> 8,85$ auf. Die besten Resultate weisen Beispiel 1 ($\Delta R = 9,85$) und Beispiel 3 ($\Delta R = 9,77$) auf. Der LSD-Wert wurde zu 0,41 ermittelt.

An Baumwolltestgeweben (BW) zeigt Beispiel 3 ($\Delta R = 3,94$) die besten Waschresultate gefolgt von Beispiel 2 ($\Delta R = 3,41$). Beispiel 1 ($\Delta R = 2,28$) und Beispiel 5 ($\Delta R = 2,01$). Schlechtere Ergebnisse brachten Marktprodukt 1 ($\Delta R = 1,69$), Beispiel 4 ($\Delta R = 1,35$) und Marktprodukt 2 ($\Delta R = 1,13$). Der LSD-Wert betrug in dieser Meßreihe 0,20.

Vergrauung nach der 25. Wäsche (Abb. 4)

An Frottee zeigen die Polymere aus Beispiel 1 ($\Delta R = 6,64$), Beispiel 2 ($\Delta R = 7,01$) und Beispiel 3 ($\Delta R = 6,97$) die beste Vergrauungsinhibierung gefolgt von Beispiel 5 ($\Delta R = 4,94$) und Marktprodukt 1 ($\Delta R = 4,76$). Die schlechtesten Ergebnisse dieser Reihe zeigen das Marktprodukt 2 ($\Delta R = 3,8$) und Beispiel 4 ($\Delta R = 3,50$). Der LSD-Wert beträgt 0,53.

An BW/GS sind besonders die guten Leistungen von Beispiel 2 ($\Delta R = 8,83$) und Beispiel 1 ($\Delta R = 8,39$) hervorzuheben. Etwas schlechtere Waschleistungen zeigen Beispiel 3 ($\Delta R = 7,65$) und Beispiel 5 ($\Delta R = 7,34$), die aufgrund des LSD-Wertes von 0,41 als gleichrangig einzustufen sind. Einen weiteren Abfall in der Vergrauungsinhibierung zeigen Marktprodukt 2 ($\Delta R = 6,54$), Beispiel 4 ($\Delta R = 6,06$) und Marktprodukt 1 (5,01).

Das beste Ergebnis am Gerstenkornhandtuch zeigt Beispiel 3 ($\Delta R = 13,61$), gefolgt von Beispiel 1 ($\Delta R = 13,19$), die bei einem LSD-Wert von 0,41 als gleichrangig anzusehen sind. Beispiel 2 ($\Delta R = 12,6$) und Beispiel 5 ($\Delta R = 12,42$) zeigen leicht abfallende Reflexionen und sind ebenfalls als gleichwertig anzusehen. Weiter abfallende Resultate zeigen wieder Marktprodukt 1 ($\Delta R = 11,83$), Marktprodukt 2 ($\Delta R = 10,24$) und Beispiel 4 ($\Delta R = 9,53$).

Am Testgewebe Baumwolle zeigt wiederum Beispiel 3 ($\Delta R = 7,92$) Vorteile gegenüber den anderen Polymeren, gefolgt von Beispiel 2 ($\Delta R = 7,22$), Beispiel 1 ($\Delta R = 6,08$), Beispiel 5 ($\Delta R = 4,7$), MP1 ($\Delta R = 4,45$) und MP2 ($\Delta R = 3,67$). Die Werte von Beispiel 5 und Marktprodukt 1 sind bei einem LSD-Wert von 0,27 als gleichwertig anzusehen.

In der Gesamtbeurteilung der Vergrauungsinhibierung aller untersuchten Gewebe nach der 25. Wäsche zeigen wiederum bis auf Beispiel 4 die neu entwickelten Polymere Vorteile gegenüber den Marktprodukten. Die Rangfolge in der Gesamtbeurteilung sieht wie folgt aus:
Vergrauungsinhibierung $B3 > B2 > B1 > B5 > MP1 > MP2 > B4$.

Inkrustierung nach der 10. Wäsche

Bei der Beurteilung der Wäscheinkrustation nach der 10. Wäsche (Abb. 5) sind eindeutig für alle 5 Beispiele wesentliche Vorteile gegenüber den Marktprodukten aufgrund der niedrigen Aschewerte festzustellen und zwar für alle untersuchten Gewebearten. Der Mittelwert der Aschegehalte ermittelt aus den vier Geweben Frottee, Baumwolle/grüne Streifen, Gerstenkornhandtuch und Baumwolle/weiß steigt mit dem Gehalt an Acrylsäure in den einzelnen Polymeren von 0,9% Asche (B1), 1,1% (B2), 1,3% (B3) auf 1,4% (B4). Beispiel 5 zeigt vergleichbare Ergebnisse zu B3. Die zwei Marktprodukte zeigen dagegen abfallende Leistungen: ihr Aschegehalt liegt bei 1,9% (MP1) und 2,0% (MP2).

Die Rangfolge bei der Inkrustationsminderung ergibt sich zu:
 $B1 > B2 > B3 = B5 > B4 > MP1 > MP2$.

Dieser Vorteil bleibt auch nach der 25. Wäsche (Abb. 6) für die entwickelten Polymer-Typen erhalten. Während sich für die neuen Polymere die Aschegehalte gegenüber der 10. Wäsche nur geringfügig zwischen 0,1 und 0,2% ($B1 = 1,1\%$, $B2 = 1,2\%$, $B3 = 1,4\%$, $B4 = 1,5\%$, $B5 = 1,4\%$) ändern, weisen die Marktprodukte Inkrustationswerte von 3,4% (MP1) und 3,2% (MP2) auf.

Die Rangfolge der neu entwickelten Polymere bleibt wie nach der 10. Wäsche bestehen, lediglich die Rangfolge der Marktprodukte dreht sich um:
 $B1 > B2 > B3 = B5 > B4 > MP2 > MP1$.

Waschversuche ohne Zeolith A

Diese Waschversuche zeigen, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren ihre überlegene Wirkung insbesondere zusammen mit Zeolithen erreichen. Die o. a. Waschmittelrezeptur wurde für den folgenden Versuch wieder als Grundlage gewählt. Lediglich wurde der Zeolith A durch die Waschkalkalien Natriumcarbonat und Natriumdisilikat ersetzt. Als Polymer wurde Beispiel B1 und das Marktprodukt MP1 gewählt. Da Wessalith CS ein granulierter Zeolith A ist, der neben Zeolith A noch 2% CMC, 1,7% NaSO_4 und 2,6% Niotensid enthält, wurden diese Stoffe den entsprechenden Produktgruppen zugerechnet, so daß sich die Rezepturen von den Aktivsubstanzen nur im Buildergehalt unterscheiden.

	B1a	B1b	MP1b
Marlon ARL	9,38	9,38	9,38
5 Dehydol TA5	0,8	1,66	1,66
Dehydol LT7	3,2	3,2	3,2
Edenor HT35	2,8	2,8	2,8
10 Blankophor	0,15	0,15	0,15
TinopalCBS-X	0,02	0,02	0,02
RelatinHC-Comp	1,1	1,8	1,8
15 Trilon B	0,23	0,23	0,23
Perborat4H ₂ O	20	20	20
TAED	3,18	3,18	3,18
20 Alcalase 2,5T	0,5	0,5	0,5
Na-Sulfat	4,74	5,31	3,3
Wessalith CS	32,9	-	-
25 Polymer	8,0	8,0	10
Soda	10	30	30
Portil N	3	13,78	13,78

30

Ergebnisse

Vergrauung nach der 10. Wäsche (Abb. 7)

35

Gute Waschresultate an Frottee (F) konnten mit Rezeptur B1a bei einem ΔR -Wert von 4,61 erreicht werden. Abfallende Leistungen zeigten MP1b ($\Delta R = 1,77$) gefolgt von B1b ($\Delta R = 1,05$) gefolgt. Der LSD-Wert lag bei 0,6.

Am Testgewebe Baumwolle mit grünen Streifen schnitt ebenfalls B1a ($\Delta R = 4,74$) am besten ab, gefolgt von Rezeptur B1b ($\Delta R = 1,08$) und MP1b ($\Delta R = 0,63$) bei einem LSD-Wert von 0,24.

40 Auch beim Gerstenkornhandtuch (H) bestätigt sich die gute Leistung von Rezeptur B1a ($\Delta R = 10,51$). Die Vergrauungswerte von B1b und MP1b sind mit $\Delta R = 6,58$ und $6,56$ bei einem LSD-Wert von 0,37 als gleichrangig anzusehen.

Der gleiche Trend zeigt sich am Testgewebe Baumwolle (BW). B1a zeigt den besten Wert mit $\Delta R = 3,39$, gefolgt von B1b und MP1b, die bei einem LSD-Wert von 0,26 mit $\Delta R = 0,53$ und $0,44$ als gleichrangig anzusehen sind.

45 Rangfolge: B1a > B1b = MP1b.

Vergrauung nach 25 Wäschen (Abb. 8)

50

Nach 25 Wäschen zeigt Rezeptur B1a mit $\Delta R = 6,78$ an Frottee immer noch die besten Ergebnisse, gefolgt von Formulierung MP1b und B1b die mit $\Delta R = 0,88$ und $0,59$ bei einem LSD-Wert von 0,48 gleichrangig sind.

Der gleiche Trend zeigt sich am Gewebe Baumwolle/grüne Streifen. Der LSD-Wert beträgt 0,3, die ΔR -Werte von B1a betragen 8,49, von B1b 0,37 und von MP1b 0,23.

55 Beim Gerstenkornhandtuch zeigt Rezeptur B1a mit $\Delta R = 13,34$ die besten Ergebnisse gefolgt von Formulierung B1b ($\Delta R = 4,38$) und MP1b mit $\Delta R = 3,2$. Der LSD-Wert beträgt 0,43. Am Baumwollgewebe zeigt wiederum MP1b ($\Delta R = -1,68$) die schlechteste Waschleistung. Bessere Ergebnisse zeigen Formulierung B1b ($\Delta R = -1,4$) und B1b ($\Delta R = 6,26$). Der LSD-Wert ist 0,23.

Rangfolge: B1a > B1b > MP1b.

60

Inkrustationen 10. Wäsche (Abb. 9)

Die geringsten Aschegehalte an den Geweben Frottee, Baumwolle/grüne Streifen, Gerstenkornhandtuch und Baumwolle zeigt mit Werten von 0,7%, 1,1%, 0,7% und 0,8% Beispiel B1a mit einem Mittelwert aus allen 65 Testgeweben von 0,8%. Abfallende Leistungen zeigt Formulierung B1b mit Aschegehalten von 1,8% (Frottee), 2,9% (Baumwolle/grüne Streifen), 4,2% (Gerstenkornhandtuch) und 3,5% (Baumwolle). Der Mittelwert beträgt 3,1%. Die Aschegehalte von Beispiel MP1b zeigten bei den gleichen Anschmutzungen folgende Werte: 2,2% (Frottee), 4,0% (Baumwolle/grüne Streifen), 4,7% (Gerstenkornhandtuch) und 4,0% (Baumwolle). Der Mittel-

wert liegt bei 3,7%.
Rangfolge: B1a > B1b > MP1b.

Inkrustation 25. Wäsche (Abb. 10)

Es zeigte sich die gleiche Rangfolge wie nach 10 Wäschen. Beim Beispiel B1a erhöhte sich die Inkrustation an den verschiedenen Geweben nach 25 Wäschen auf 0,9% (Frottee), 1,5% (Baumwolle/grüne Streifen), 1,4% beim Gerstenkornhandtuch und beim Baumwollgewebe. Der Mittelwert liegt bei 1,3%. Wesentlich höhere Inkrustation treten bei den Rezepturen B1b und MP1b auf. Formulierung B1b zeigte folgende Ergebnisse 4,2% Rückstand beim Frottee, 5,5% bei Baumwolle/grüne Streifen, 9,2% beim Gerstenkornhandtuch und 8,8% beim Baumwollgewebe. Der Mittelwert aus allen Ascherückständen betrug 6,9%. Für Formulierung MP1b wurden folgende Werte erhalten: 4,9% für Frottee, 6,1% bei Baumwolle/grüne Streifen, 9,2% beim Gerstenkornhandtuch und 8,7% für Baumwolle. Der Mittelwert liegt bei 7,2%.
Rangfolge: B1a > B1b > MP1b.

Ergebnis

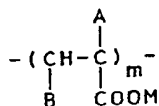
B1a ist B1b und MP1b deutlich überlegen, B1b zeigt gegenüber MP1b kaum Vorteile.

Patentansprüche

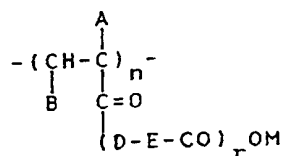
1. Waschmittelzusammensetzung enthaltend

Tensid	5—40 Gew.-%
calciumbindendes Silikat	5—50 Gew.-%
Polycarboxylat	1—20 Gew.-%
weitere Silikat	0—30 Gew.-%
Carbonat	0—30 Gew.-%
organischer Komplexbildner	0—10 Gew.-%
Phosphonat	0—5 Gew.-%
Phosphat	0—30 Gew.-%
Hydroxycarbonsäure	0—20 Gew.-%
Bleichmittel	0—30 Gew.-%
Bleichmittelaktivator	0—10 Gew.-%
optische Aufheller	0—5 Gew.-%
Enzym	0—30 Gew.-%
Vergrauungsinhibitor	0—5 Gew.-%
Entschäumer	0—8 Gew.-%
Füllstoffe	0—40 Gew.-%

wobei mindestens 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat mit der schematischen Struktur (X, Y, Z) ist, worin X für



Y für



und Z für



steht, worin

A = H, OH, C₁—6 Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;
B = H, OH, C₁—6 Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁₋₆ Alkyl

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch

—(CH₂—CH₂—O)₂₋₄M;

r = 1—5;

ist und

m = 0—99,5 Mol %

n = 0,5—100 Mol %

q = 0—99,5 Mol %

bedeutet.

2. Waschmittelzusammensetzung enthaltend

	Tensid	5—40 Gew.-%
15	calciumbindendes Silikat	5—50 Gew.-%
	Polycarboxylat	1—20 Gew.-%
	weiteres Silikat	0—30 Gew.-%
	Carbonat	0—30 Gew.-%
20	organischer Komplexbildner	0—10 Gew.-%
	Phosphonat	0—5 Gew.-%
	Phosphat	0—30 Gew.-%
	Hydroxycarbonsäure	0—20 Gew.-%
	Bleichmittel	0—30 Gew.-%
25	Bleichmittelaktivator	0—10 Gew.-%
	optische Aufheller	0—5 Gew.-%
	Enzym	0—30 Gew.-%
	Vergrauungsinhibitor	0—5 Gew.-%
	Entschäumer	0—8 Gew.-%
30	Füllstoffe	0—40 Gew.-%,

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist.

3. Waschmittelzusammensetzung insbesondere nach Anspruch 2 enthaltend

	Tensid	5—40 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	5—50 Gew.-%
40	Polycarboxylat	1—20 Gew.-%
	weiteres Silikat	0—30 Gew.-%
	Carbonat	0—30 Gew.-%
	organischer Komplexbildner	0—10 Gew.-%
45	Phosphonat	0—5 Gew.-%
	Phosphat	0—30 Gew.-%
	Hydroxycarbonsäure	0—20 Gew.-%
	Bleichmittel	0—30 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	0—10 Gew.-%
50	optische Aufheller	0—5 Gew.-%
	Enzym	0—30 Gew.-%
	Vergrauungsinhibitor	0—5 Gew.-%
	Entschäumer	0—8 Gew.-%
55	Füllstoffe	0—40 Gew.-%,

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs —C(O)—O[—CH₂—CH₂C(O)O]_xR' hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht und x = 1—5 ist.

4. Waschmittelzusammensetzung enthaltend

Tensid	5—40 Gew.-%	
calciumbindendes Silikat	5—50 Gew.-%	
Polycarboxylat	1—20 Gew.-%	
weiteres Silikat	0—30 Gew.-%	5
Carbonat	0—30 Gew.-%	
organischer Komplexbildner	0—10 Gew.-%	
Phosphonat	0—5 Gew.-%	
Phosphat	0—30 Gew.-%	
Hydroxycarbonsäure	0—20 Gew.-%	10
Bleichmittel	0—30 Gew.-%	
Bleichmittelaktivator	0—10 Gew.-%	
optische Aufheller	0—5 Gew.-%	
Enzym	0—30 Gew.-%	15
Vergrauungsinhibitor	0—5 Gew.-%	
Entschäumer	0—8 Gew.-%	
Füllstoffe	0—40 Gew.-%	

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und wobei das Polycarboxylat mit mehreren, insbesondere allen Komponenten ggf. unter Zusatz von H₂O vermischt und ggf. getrocknet wird. 20

5. Waschmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine der folgenden Komponenten enthält 25

Tensid	7—30 Gew.-%	
insbesondere	10—20 Gew.-%	
Polycarboxylat	2—10 Gew.-%	
weiteres Silikat	3—15 Gew.-%	30
Carbonat	3—15 Gew.-%	
organischer Komplexbildner	0,5—5 Gew.-%	
Phosphonat	0,1—1 Gew.-%	
Phosphat	0—5 Gew.-%,	35
insbesondere	0—1 Gew.-%	
Hydroxycarbonsäure	2—10 Gew.-%	
Bleichmittel	10—25 Gew.-%	
Bleichmittelaktivator	2—8 Gew.-%	
optische Aufheller	0,1—0,3 Gew.-%	40
Enzym	0,3—1 Gew.-%	
Vergrauungsinhibitor	0,5—1,5 Gew.-%	
Entschäumer	0—3,5 Gew.-%	
Füllstoff	0—20 Gew.-%.	45

6. Waschmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Formulierung als Kompaktwaschmittel enthaltend

Polycarboxylat	2—8 Gew.-%	50
Bleichmittelaktivator	2—8 Gew.-%.	

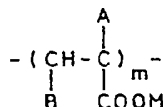
7. Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Formulierung als Flüssigwaschmittel enthaltend 55

anionische Tenside	5—15 Gew.-%	
nichtionische Tenside	10—20 Gew.-%	
calciumbindendes Silikat	10—25 Gew.-%	
Polycarboxylat	1—5 Gew.-%	60
Bleichmittel	0 Gew.-%	
Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%	
Cobuilder	0—8 Gew.-%	
Lösevermittler	0—30 Gew.-%	65
Wasser	0—50 Gew.-%.	

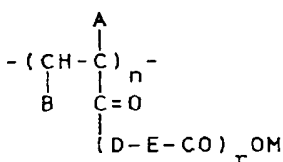
8. Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine Formulierung als Feinwaschmittel enthaltend

	anionische Tenside	5—15 Gew.-%
5	nichtionische Tenside	1—10 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	10—50 Gew.-%
	Polycarboxylat	1—5 Gew.-%
	Bleichmittel	0 Gew.-%
10	Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%
	Carbonat	0—20 Gew.-%

9. Verwendung eines Polycarboxylats der schematischen Struktur (X, Y, Z), worin X für



Y für



und Z für



steht, worin

A = H, OH, C₁–6 Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;

B = H, OH, C₁–6 Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁–6 Alkyl, linear bzw. verzweigt;

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch —(CH₂—CH₂—O)₂₋₄M;

r = 1–5;

ist und

m = 0–99,5 Mol %

n = 0,5–100 Mol %

q = 0–99,5 Mol %

bedeutet, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

10. Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

11. Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs —C(O)—O[—CH₂—CH₂C(O)O]_xR' hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht und x = 1–5 ist, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

12. Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und wobei das Polycarboxylat mit mehreren, insbesondere allen Komponenten ggf. unter Zusatz von H₂O vermischt und ggf. getrocknet wird, zu 1–20 Gew.-% in einer zu 5–50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5–40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

13. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen pulverförmigen Komponenten durch Mischen und die flüssigen Komponenten durch Aufsprühen miteinander homogen vermischt werden.

14. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß wasser- und hitzeunempfindliche Komponenten mit Wasser zu einer

Slurry verarbeitet und anschließend sprühgetrocknet werden.

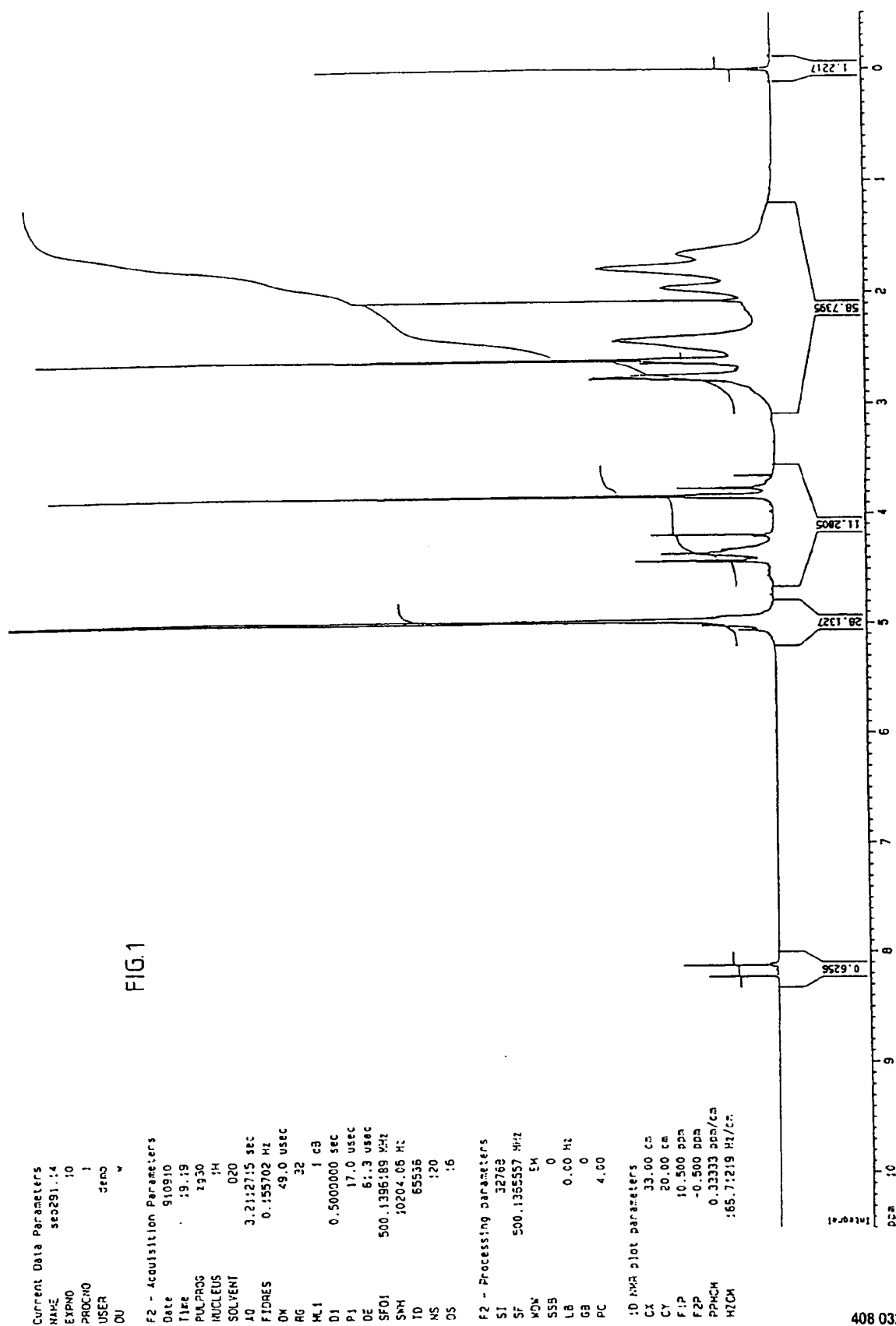
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Komponenten durch Mischen oder Aufsprühen nachgemischt werden.

16. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen pulverförmigen Komponenten durch Mischen und die flüssigen Komponenten durch Aufsprühen miteinander homogen vermischt und durch Zwangsmischung agglomeriert oder extrudiert werden.

17. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Komponenten mit einer entsprechenden Menge an Lösevermittler oder an Wasser vermischt und ggf. konzentriert werden.

Hierzu 10 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Nummer:
Int. Cl.5:
Offenlegungstag:

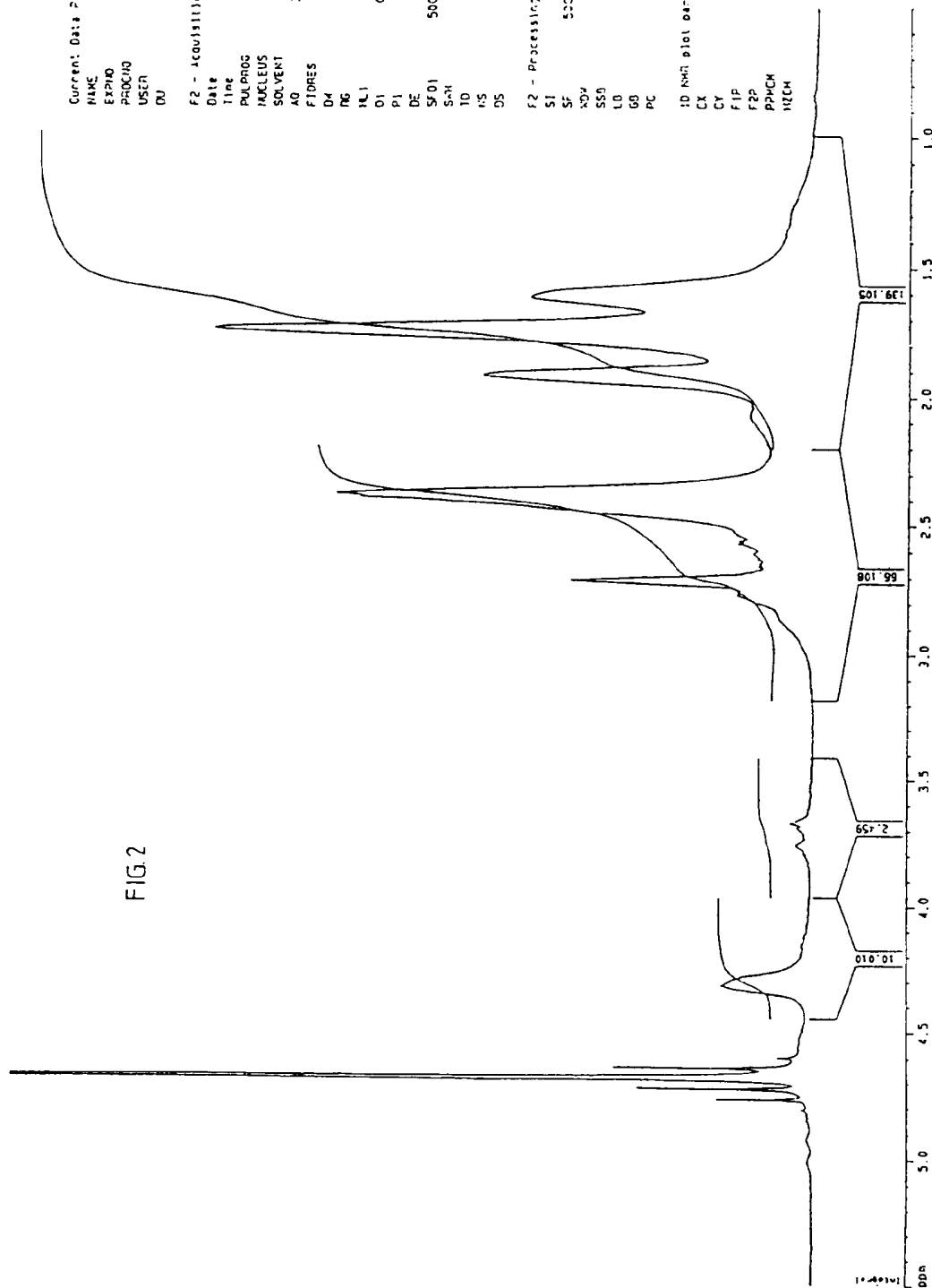
DE 43 03 320 A1
C 11 D 3/37
11. August 1994

Current Data Parameters
NAME 340331.07
EXPNO 10
PROCNO 1
USCH CCH
DU 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 9:0523
Time 17:17
PULPROG zgpg
H1 1H
SOLVENT D2O
AQ 2.21:2715 sec
FIDRES 0.155702 Hz
D4 49.2 usec
RG 256
RL1 1.23
D1 0.500000 sec
P1 17.0 usec
DE 51.3 usec
SF01 500.1356153 MHz
SOL 10204.05 Hz
TD 65535
RS 243
DS 2

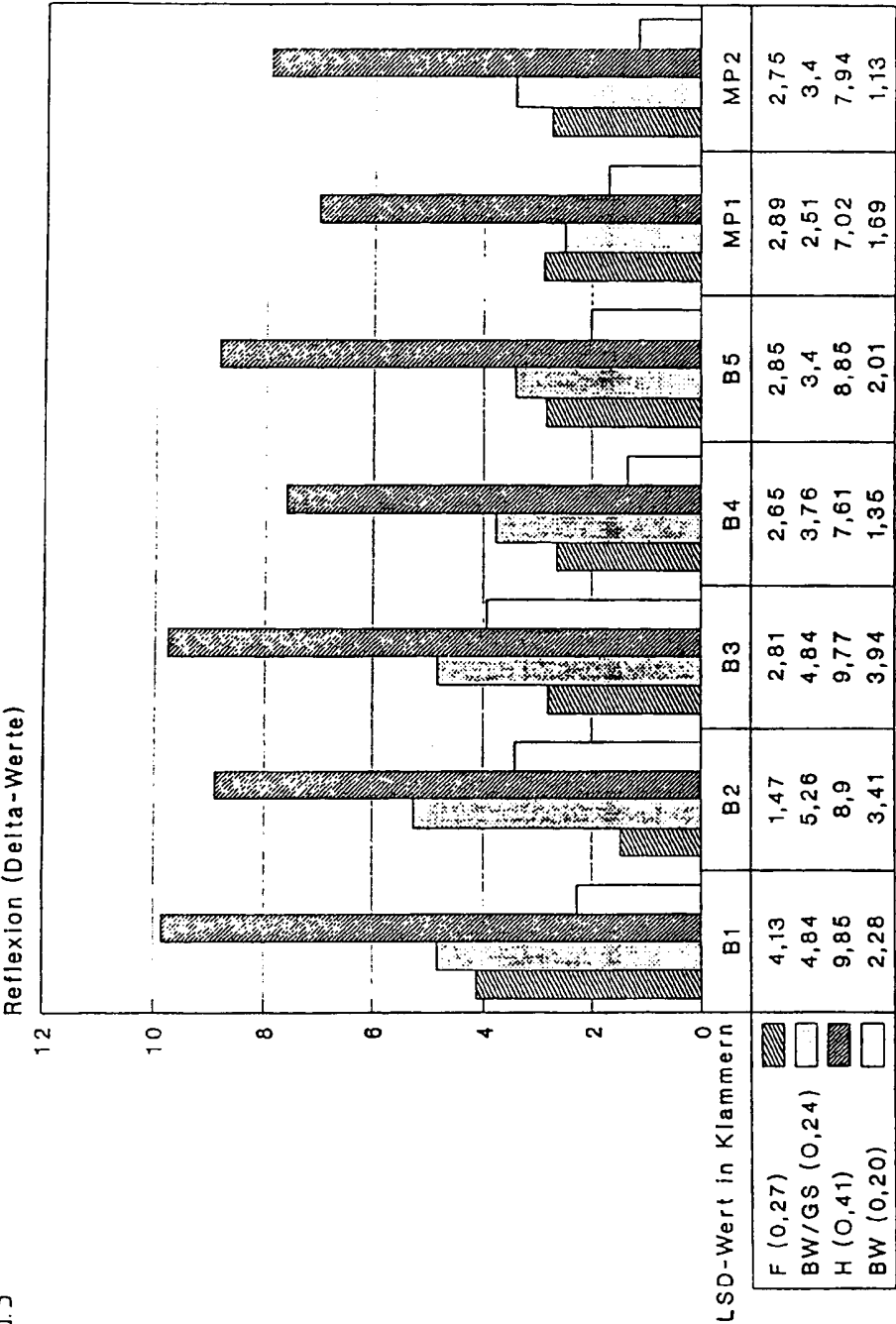
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 500.1356153 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 4.00

1D NMR plot parameters
CX 33.00 Hz
CY 505.00 Hz
FIP 5.500 DPA
F2P 0.500 DPA
PPHCH 0.15152 DPA/Hz
HZCH 75.77829 MHz



Vergrauungswerte
nach der 10. Wäsche

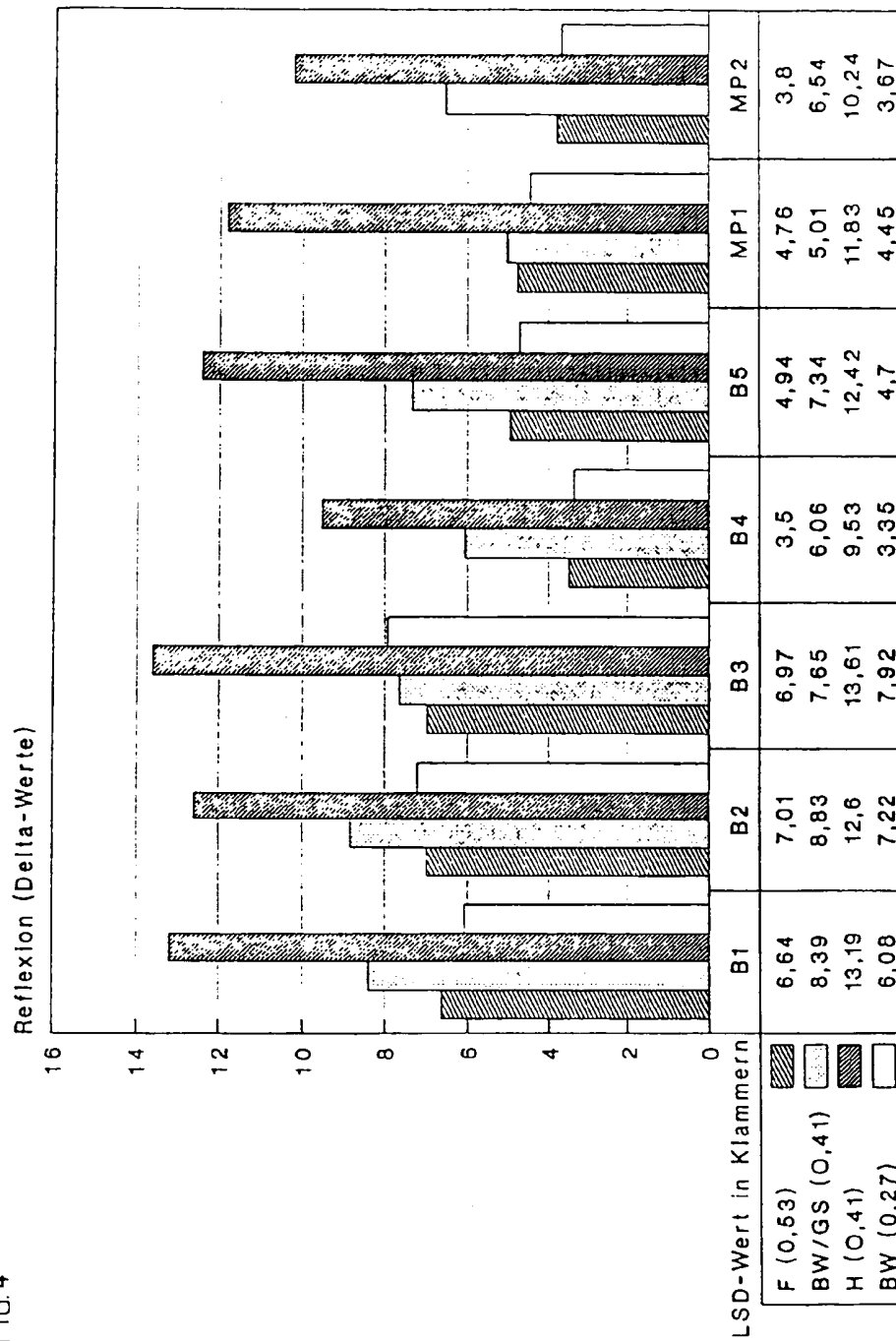
FIG.3



Rangfolge: B1 > B3 > B2 > B5 > B4 > MP1 > MP2

Vergrauungswerte
nach der 25. Wäsche

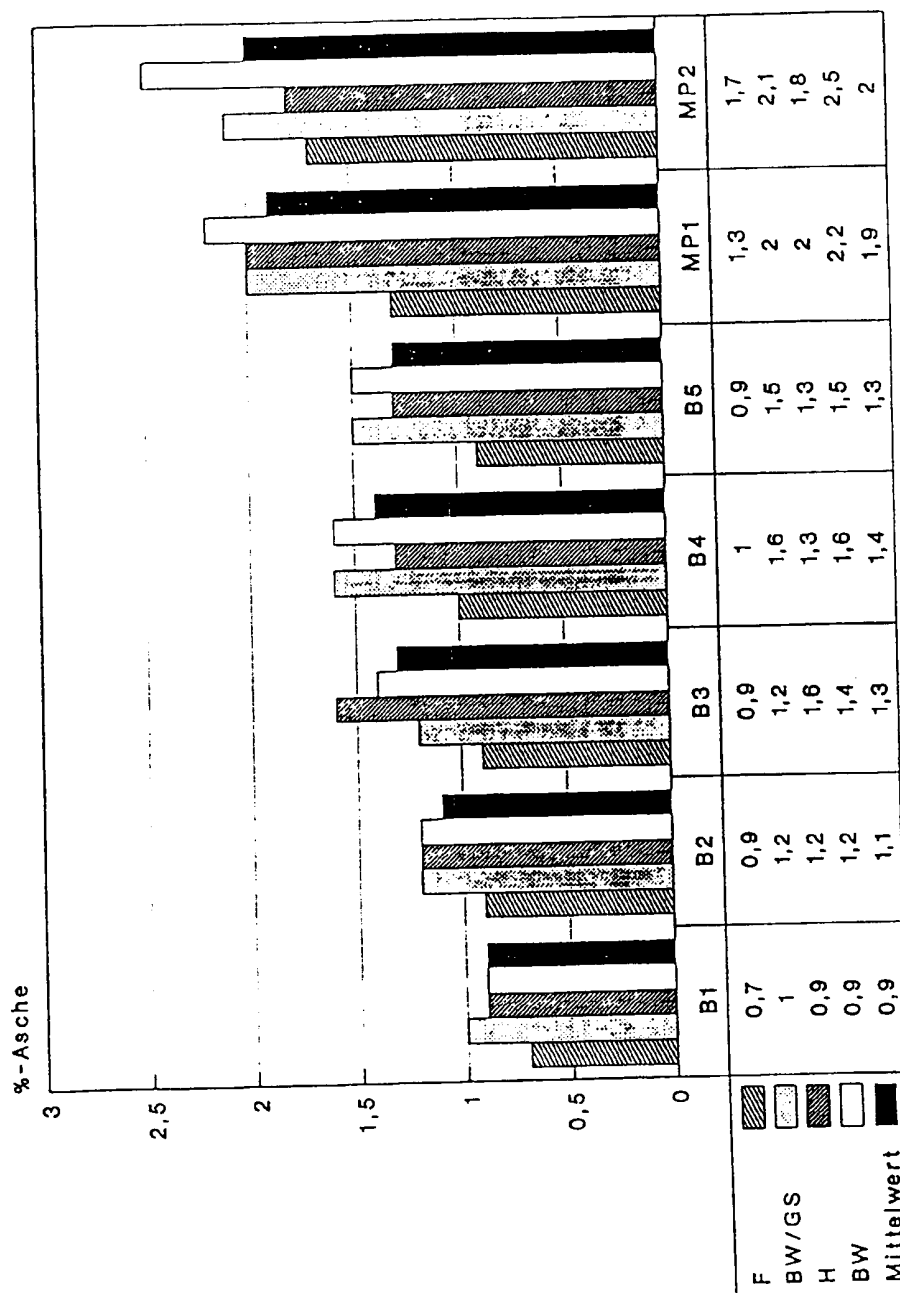
FIG. 4



Rangfolge: B3 > B2 > B1 > B5 > MP1 > MP2 > B4

Inkrustationswerte
10. Wäsche

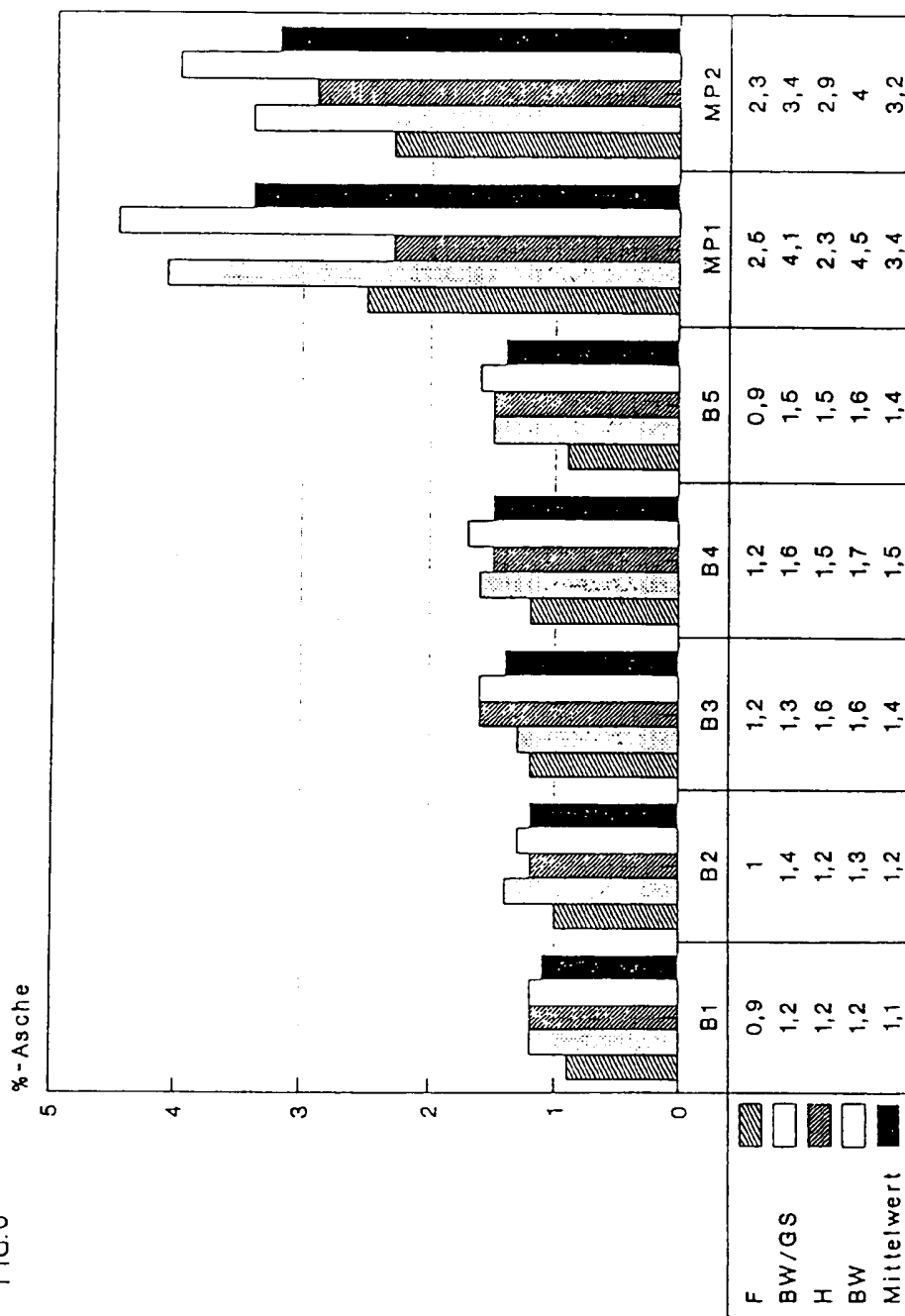
FIG. 5



Rangfolge: B1 > B2 > B3 = B5 > B4 > MP1 > MP2

Inkrustationswerte
25. Wäsche

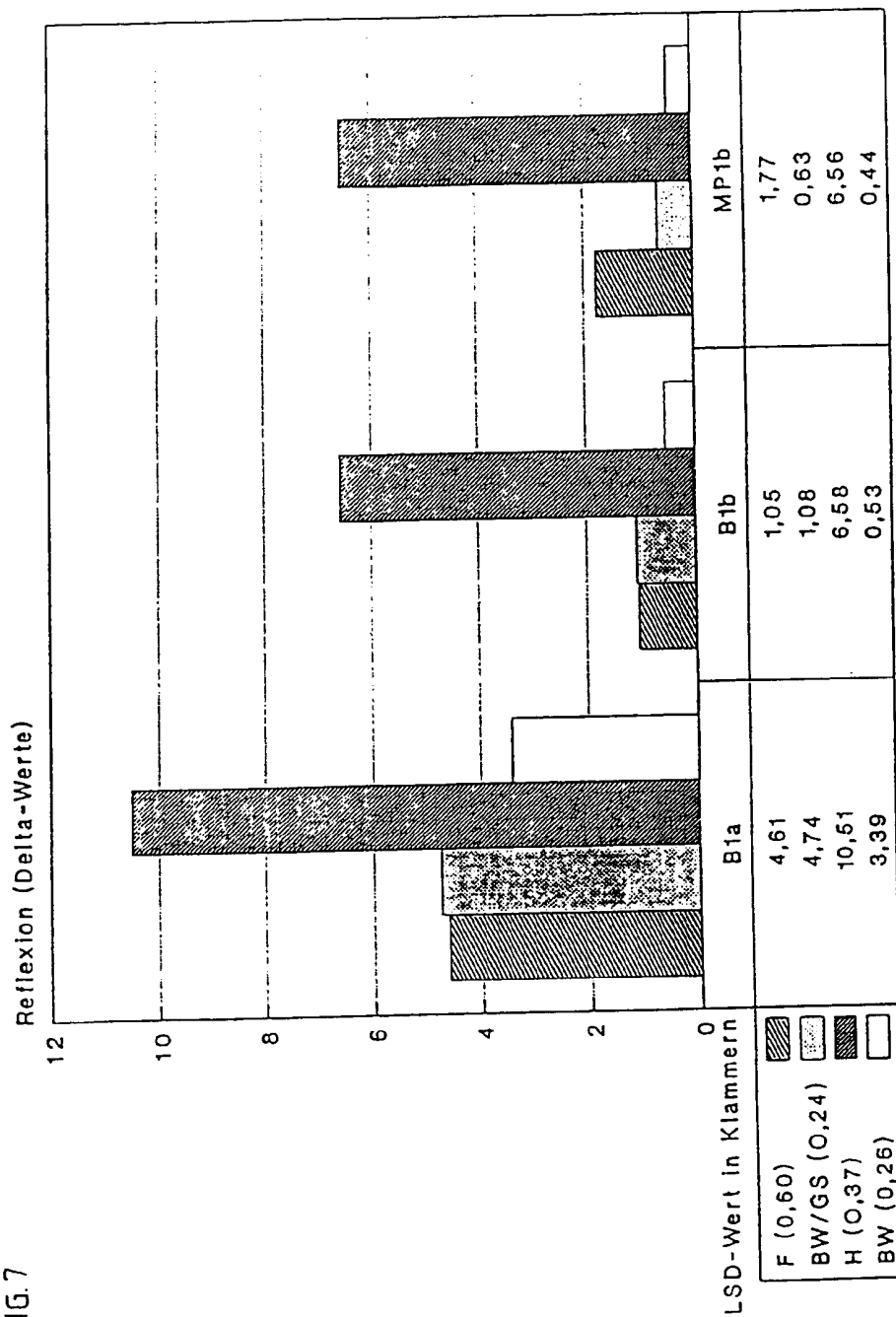
FIG. 6



Rangfolge: B1 > B2 > B3 = B5 > B4 > MP2 > MP1

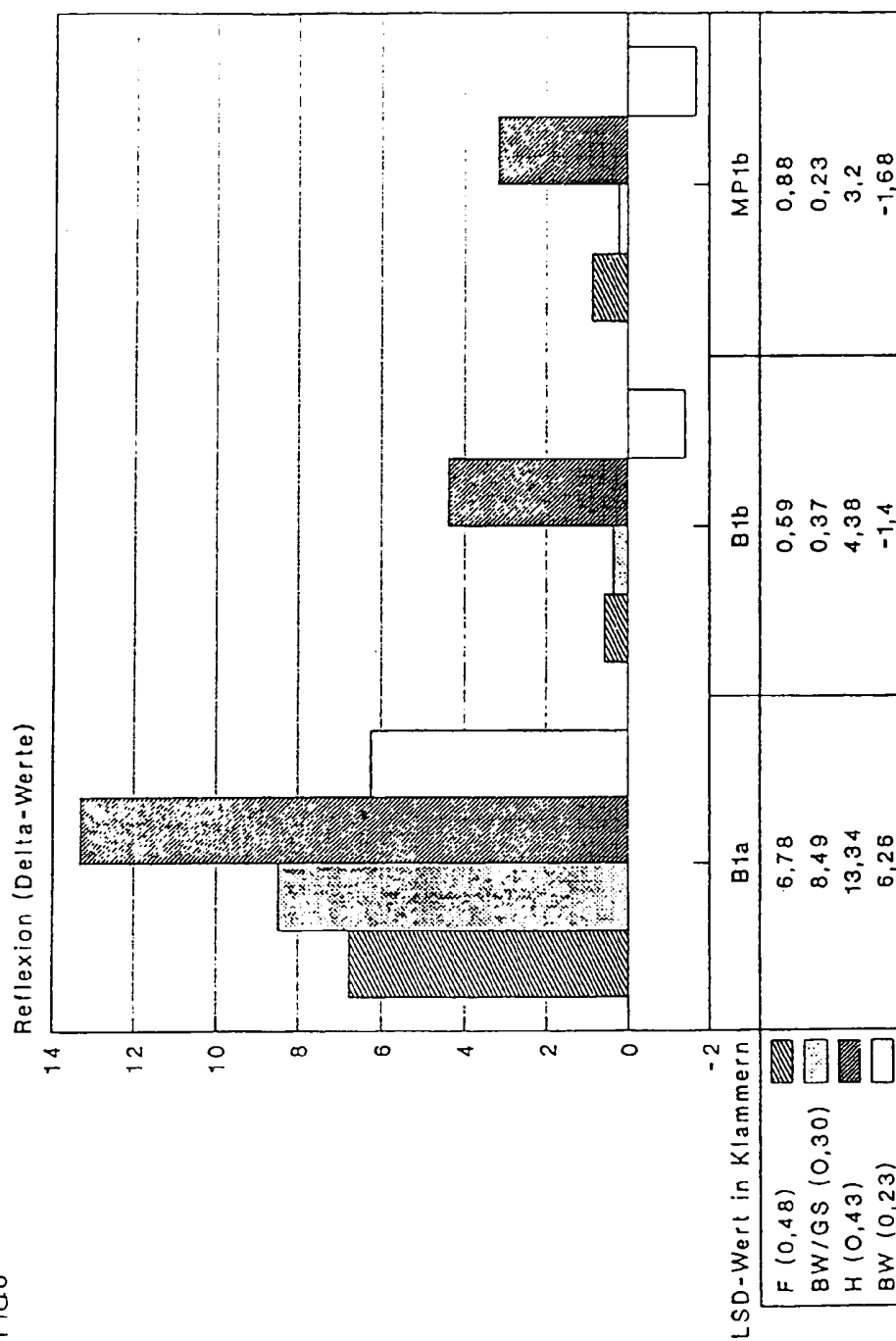
Vergrauungswerte
nach der 10. Wäsche

FIG. 7



Vergrauungswerte nach der 25. Wäsche

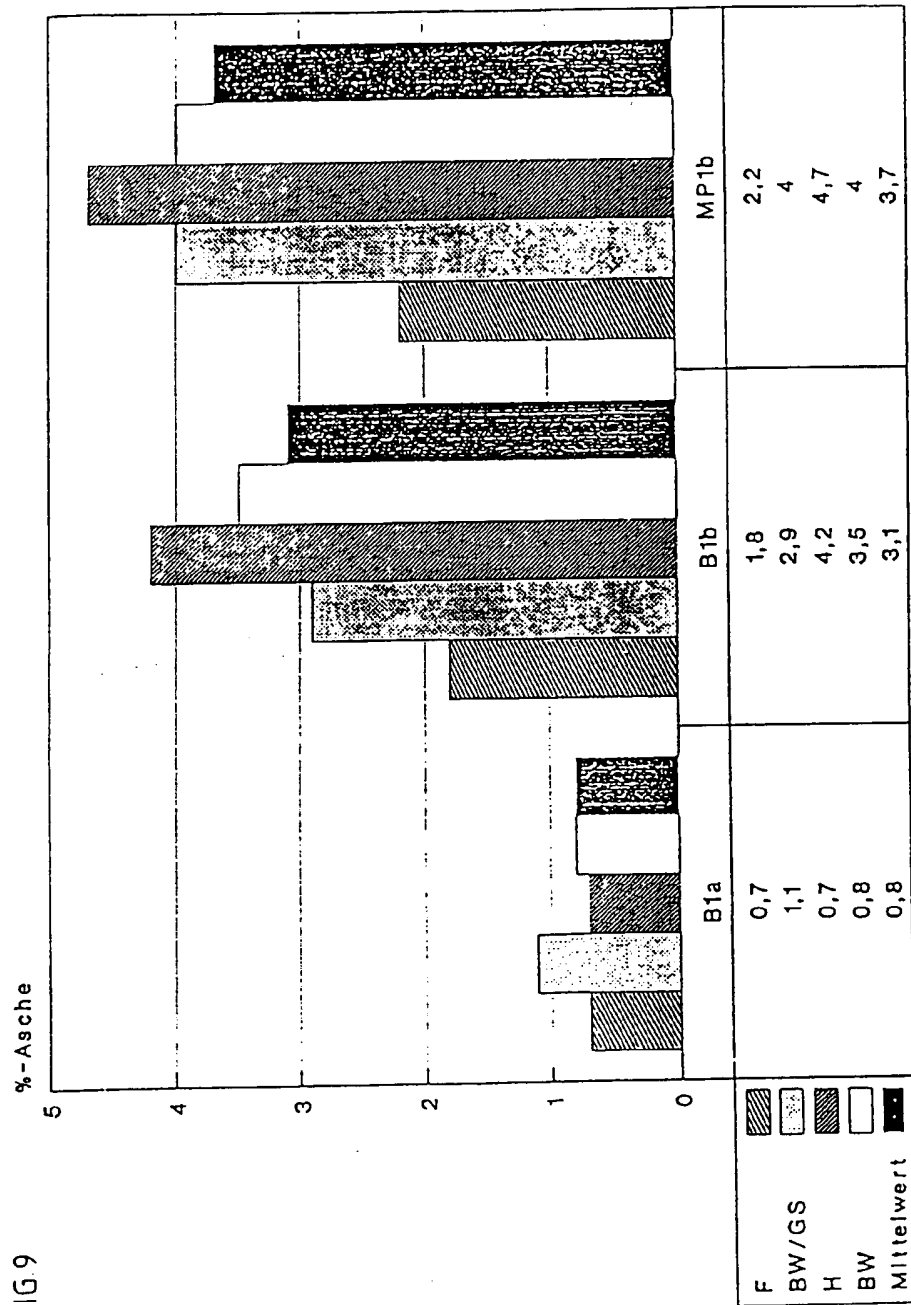
FIG 8



Rangfolge: B1a > B1b > MP1b

Inkrustationswerte
10. Wäsche

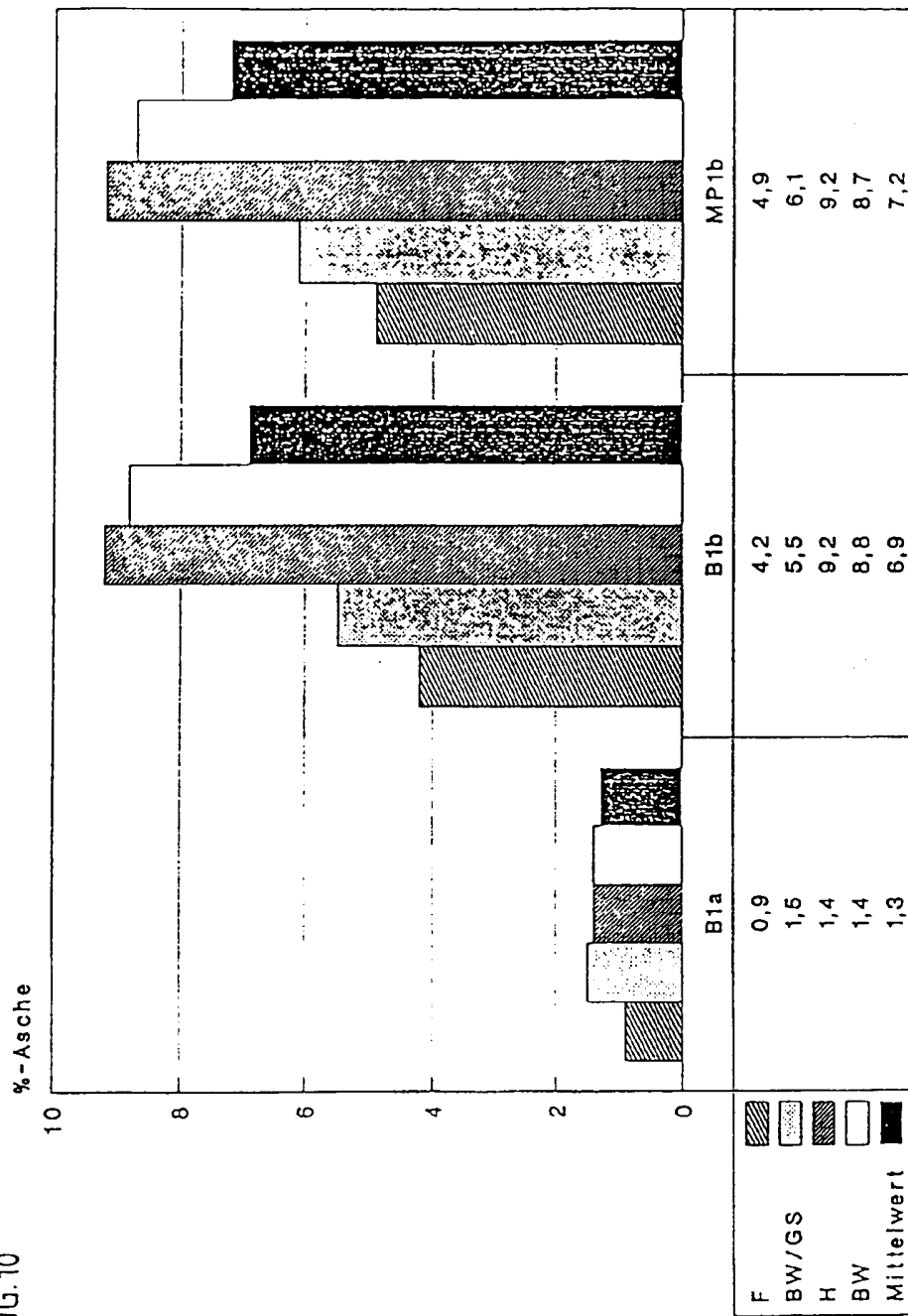
FIG 9



Rangfolge: B1a > B1b > MP1b

Inkrustationswerte
25. Wäsche

FIG. 10



Rangfolge: B1a > B1b > MP1b